

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

ÉTUDE DE NOUVEAUX COMPLEXES DE TYPE *cis*- ET *trans*-Pt(Ypy)(L)Cl₂
(Ypy = DÉRIVÉ DE LA PYRIDINE ET L = PYRAZINE OU PYRIMIDINE) PAR
SPECTROSCOPIES INFRAROUGE ET DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE
MULTINUCLÉAIRE

MÉMOIRE
PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE

PAR
MAJD FAKHFAKH

JANVIER 2008

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier ma directrice de recherche, la Professeure Fernande D. Rochon de m'avoir fait profiter de sa longue expérience et pour la confiance qu'elle m'a témoignée tout le long de l'évolution de mon projet de maîtrise.

Je remercie aussi le Docteur Pi Chang Kong qui a une longue expérience dans le domaine de la chimie du platine. Je le remercie aussi pour son aide précieuse au début de l'accomplissement de ce projet quand les choses étaient bien difficiles.

Mes remerciements s'adressent à mes collègues de laboratoire : Julien Priqueler, Gassan Massarweh, Letitia Gruia, Christian Tessier et Hyem Titouna pour leur aide. Je remercie aussi les stagiaires d'été : Catherine Bonnier, Pape Silla Dieng, Romain Pérochon et Laurence Piché, pour leur compagnie agréable au laboratoire.

Je remercie également tous mes professeurs y compris ceux avec qui j'ai été impliqué à l'enseignement des travaux pratiques.

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES	viii
LISTE DES TABLEAUX	x
LISTE DES ABRÉVIATIONS, ACRONYMES, SIGLES ET SYMBOLES	xiii
RÉSUMÉ	xv
 CHAPITRE I : INTRODUCTION	 1
1.1 Le platine	1
1.1.1 La chimie du platine	1
1.1.2 L'effet trans	3
1.2 L'activité antitumorale des complexes de platine	7
1.2.1 Généralités	7
1.2.2 Les interactions <i>cisplatin</i> -ADN	8
1.3 La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire	11
1.3.1 Aspects théoriques	11
1.3.2 Spectroscopie RMN ^{195}Pt	11
1.4 Les amines hétérocycliques	13
1.4.1 La pyridine et ses dérivés	13
1.4.2 La pyrazine	16

1.4.3	La pyrimidine	16
1.5	Les complexes de platine contenant les ligands hétérocycliques	17
1.5.1	Complexes de la pyridine	17
1.5.2	Complexes de la pyrazine	18
1.5.3	Complexes de la pyrimidine	20
1.6	But du travail	20
	CHAPITRE II : PARTIE EXPÉRIMENTALE	22
2.1	Instrumentation	22
2.2	Produits chimiques	22
2.3	Synthèse des composés contenant la pyrazine	22
2.3.1	<i>cis</i> -Pt(Ypy)(pz)Cl ₂ (Ypy = py, 2-pic, 3-pic, 2,3-lutl, 2,4-lut, 2,5-lut, 3,4-lut, 3,5-lut et 2,3,5-col)	23
2.3.2	<i>trans</i> -Pt(Ypy)(pz)Cl ₂ (Ypy = 2-pic, 2,3-lut, 2,4-lut, 2,5-lut, 3,4-lut, 3,5-lut et 2,3,5-col)	26
2.3.3	<i>trans</i> -Pt(Ypy)(pz)Cl ₂ (Ypy = 2,6-lut, 2,3,6-col et 2,4,6-col)	27
2.3.4	Cl ₂ (Ypy)Pt(μ-pz)Pt(Ypy)Cl ₂ (Ypy = 2-pic, 2,3-lut, 2,4-lut et 2,5-lut, 3,4-lut, 3,5-lut et 2,3,5-col)	28
2.3.5	Cl ₂ (2,6-lut)Pt(μ-pz)Pt(2,6-lut)Cl ₂	30
2.3.6	Cl ₂ (2,3,6-col)Pt(μ-pz)Pt(2,3,6-col)Cl ₂	31
2.3.7	Cl ₂ (2,4,6-col)Pt(μ-pz)Pt(2,4,6-col)Cl ₂	31
2.3.8	K ₂ [Cl ₃ Pt(μ-pz)PtCl ₃]	32
2.4	Synthèse des composés contenant la pyrimidine	32
2.4.1	<i>cis</i> -Pt(Ypy)(pm)Cl ₂	

(Ypy = py, 2-pic, 3-pic, 2,3-lut, 2,4-lut, 2,5-lut, 3,4-lut, 3,5-lut et 2,3,5-col)	32
2.4.2 <i>trans</i> -Pt(Ypy)(pm)Cl ₂ (Ypy = py, 2-pic, 3-pic, 2,3-lut, 2,4-lut, 2,5-lut, 3,4-lut, 3,5-lut et 2,3,5-col)	36
2.4.3 <i>trans</i> -Pt(Ypy)(pm)Cl ₂ (Ypy = 2,6-lut, 2,3,6-col et 2,4,6-col)	37
2.4.4 Cl ₂ (Ypy)Pt(μ-pm)Pt(Ypy)Cl ₂ (Ypy = 2-pic, 3-pic, 2,3-lut, 2,4-lut, 2,5-lut, 3,4-lut, 3,5-lut et 2,3,5-col)	39
2.4.5 Cl ₂ (Ypy)Pt(μ-pm)Pt(Ypy)Cl ₂ (Ypy = 2,6-lut et 2,4,6-col)	41
2.4.6 Cl ₂ (2,3,6-col)Pt(μ-pm)Pt(2,3,6-col)Cl ₂	42
CHAPITRE III : COMPLEXES DE Pt(II) CONTENANT LA PYRAZINE	43
3.1 Les complexes Pt(Ypy)(pz)Cl₂	43
3.1.1 Synthèse des complexes	43
3.1.1.1 <i>cis</i> -Pt(Ypy)(pz)Cl ₂	43
3.1.1.2 <i>trans</i> -Pt(Ypy)(pz)Cl ₂	44
3.1.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge	46
3.1.3 Caractérisation par spectroscopie de résonance magnétique multinucléaire	50
3.1.3.1 Spectroscopie RMN ¹⁹⁵ Pt	51
3.1.3.2 Spectroscopie RMN ¹ H	54
3.1.3.3 Spectroscopie RMN ¹³ C	60
3.2 Les dimères	66
3.2.1 Synthèse des complexes	66
3.2.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge	67
3.2.3 Caractérisation par spectroscopie de résonance magnétique multinucléaire	70
3.2.3.1 Spectroscopie RMN ¹⁹⁵ Pt	70
3.2.3.2 Spectroscopie RMN ¹ H	71

3.2.3.3	Spectroscopie RMN ^{13}C	76
3.3	Le complexe $\text{K}_2[\text{Cl}_3\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{PtCl}_3]$	79
3.3.1	Synthèse du complexe	79
3.3.2	Spectroscopie de résonance multinucléaire	80
3.3.2	Tentative de synthèse du dimère <i>cis,cis</i> - $\text{Cl}_2(3,5\text{-lut})\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{Pt}(3,5\text{-lut})\text{Cl}_2$	81
CHAPITRE IV	: COMPLEXES DE Pt(II) CONTENANT LA PYRIMIDINE	82
4.1	Les complexes $\text{Pt}(\text{Ypy})(\text{pm})\text{Cl}_2$	82
4.1.1	Synthèse des complexes	82
4.1.1.1	<i>cis</i> - $\text{Pt}(\text{Ypy})(\text{pm})\text{Cl}_2$	82
4.1.1.2	<i>trans</i> - $\text{Pt}(\text{Ypy})(\text{pm})\text{Cl}_2$	83
4.1.2	Caractérisation par spectroscopie infrarouge	84
4.1.3	Caractérisation par spectroscopie de résonance magnétique multinucléaire	87
4.1.3.1	Spectroscopie RMN ^{195}Pt	88
4.1.3.2	Spectroscopie RMN ^1H	90
4.1.3.3	Spectroscopie RMN ^{13}C	95
4.2	Les dimères $\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_2$	99
4.2.1	Synthèse des complexes	99
4.2.2	Caractérisation par spectroscopie infrarouge	100
4.2.3	Caractérisation par spectroscopie de résonance magnétique multinucléaire	100
4.2.3.1	Spectroscopie RMN ^{195}Pt	102
4.2.3.2	Spectroscopie RMN ^1H	103
4.2.3.3	Spectroscopie RMN ^{13}C	106

CHAPITRE V : CONCLUSION	110
ANNEXE	115
BIBLIOGRAPHIE	140

LISTE DES FIGURES

Figure		Page
1.1	Géométrie plan carré et énergie des orbitales 5d de Pt(II) dans un champ cristallin plan carré (D_{4h}).	1
1.2	Diagramme des orbitales moléculaires pour un complexe de Pt(II) (sans liaison π).	2
1.3	Illustration de la théorie de la polarisation.	4
1.4	Mécanisme d'une substitution S_N2 dans un plan carré.	5
1.5	Illustration de l'effet trans dans l'obtention de <i>cis</i> - et de <i>trans</i> -Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂ .	5
1.6	Structure du sel de Zeise et orbitales mises en jeu dans le lien Pt-C ₂ H ₄ .	6
1.7	(a) Le ligand L ne forme pas de lien π , (b) L forme des liens π , (c) complexe activé de structure bipyramide trigonale.	7
1.8	Trois modes de fixation possibles du <i>cisplatin</i> sur l'ADN.	10
1.9	Formes limites de la pyridine.	14
1.10	Diagramme énergétique des orbitales moléculaires de type π de la pyridine.	15
1.11	Les différentes formes limites et les charges partielles sur les atomes de la pyrazine.	16
1.12	Les différentes formes limites de la pyrimidine et la répartition de la densité électronique π dans le cycle.	17
3.1	La pyrazine de symétrie C_{2v} coordonnée monodentate.	51

3.2	Signaux des protons H2,6 et H3,5 de pz dans <i>cis</i> -Pt(3,5-lut)(pz)Cl ₂ .	55
3.3	La pyrazine de symétrie D _{2h} formant un pont dans le dimère.	68
3.4	Couplage dans le dimère contenant (a) deux atomes ¹⁹⁵ Pt (type II) et (b) un seul atome ¹⁹⁵ Pt (type III).	73
3.5	Illustration schématique des modes de couplage des trois types d'isomères isotopiques Cl ₂ (Ypy)Pt(μ-pz)Pt(Ypy)Cl ₂ .	74
3.6	Signal en RMN ¹ H de la pyrazine dans Cl ₂ (2,4,6-col)Pt(μ-pz)Pt(2,4,6-col)Cl ₂ montrant (a) le couplage ³ J(¹⁹⁵ Pt1- ¹ H2,6) et (b) le couplage ⁴ J(¹⁹⁵ Pt1- ¹ H3,5).	75
4.1	La pyrimidine de symétrie C _s coordonnée monodentate.	90
4.2	La pyrimidine de symétrie C _{2v} formant un pont entre deux platines.	100

LISTE DES TABLEAUX

Tableau		page
1.1	Déplacements chimiques en RMN ^{13}C de la pyridine et de quelques uns de ses dérivés.	15
3.1	Principaux modes de vibration de pz dans <i>cis</i> - et <i>trans</i> -Pt(Ypy)(pz)Cl ₂ comparés à <i>cis</i> - et <i>trans</i> -Pt(pz) ₂ Cl ₂	47
3.2	Modes normaux de vibration $\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$ et $\nu(\text{Pt}-\text{N})$ actifs en infrarouge	50
3.3	Déplacements chimiques δ (ppm) en RMN ^{195}Pt des complexes Pt(Ypy)(pz)Cl ₂ et pK _a des dérivés protonés de la pyridine	52
3.4	$\Delta\delta$ (ppm) pour la pz, et $^3\text{J}(^{195}\text{Pt}-^1\text{H})$ (Hz) dans les complexes Pt(Ypy)(pz)Cl ₂	56
3.5	$\delta(^{195}\text{Pt})$ et $\Delta\delta_{\text{moy.}}(^1\text{H})$ (ppm) pour les 3 groupes des complexes <i>trans</i> -Pt(Ypy)(pz)Cl ₂	57
3.6	$\Delta\delta$ ($\delta_{\text{ligand}} - \delta_{\text{Ypy libre}}$) (ppm) en RMN ^1H pour Ypy, et $^3\text{J}(\text{Pt}-\text{H})$ dans Pt(Ypy)(pz)Cl ₂	59
3.7	Moyenne des $\Delta\delta$ (ppm) de Ypy dans les 3 groupes de complexes Pt(Ypy)(pz)Cl ₂	60
3.8	Quelques constantes de couplage $^4\text{J}(^{195}\text{Pt}-^1\text{H})$ (Hz)	60
3.9	$\Delta\delta = \delta_{\text{ligand}} - \delta_{\text{pyrazine libre}}$ (ppm) en RMN ^{13}C de pz dans Pt(Ypy)(pz)Cl ₂	62
3.10	$^3\text{J}(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C})$ et $^2\text{J}(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C})$ (Hz) pour Pt(Ypy)(pz)Cl ₂	63
3.11	$\Delta\delta$ (ppm) en RMN ^{13}C pour Ypy dans Pt(Ypy)(pz)Cl ₂	64
3.12	$^3\text{J}(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C})$ (Hz) pour quelques complexes Pt(Ypy)(pz)Cl ₂	65
3.13	Rendements (%) et points de décomposition (°C) des complexes	66

	$\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_2$	
3.14	Principaux modes de vibration de pz dans $\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_2$ et dans $\text{K}_2[\text{Cl}_3\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{PtCl}_3]$	69
3.15	δ (ppm) en RMN ^{195}Pt des dimères et des monomères <i>trans</i>	71
3.16	$\Delta\delta$ (ppm) et constantes de couplage (Hz) dans $\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_2$	72
3.17	$\Delta\delta$ (ppm) pour Ypy dans <i>trans,trans</i> - $\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_2$	76
3.18	Moyenne des $\Delta\delta$ (ppm) de Ypy dans <i>trans,trans</i> - $\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_2$	76
3.19	$\Delta\delta$ (ppm) en RMN ^{13}C pour Ypy et pz dans <i>trans,trans</i> - $\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_2$	78
3.20	Constantes de couplage $^3J(^{195}\text{Pt}\text{-}^{13}\text{C})$ et $^2J(^{195}\text{Pt}\text{-}^{13}\text{C})$	79
3.21	Constantes de couplage $^3J(^{195}\text{Pt}\text{-}^{13}\text{C})$ pour les ligands collidine	79
3.22	$\delta(^{195}\text{Pt})$ et $\Delta\delta$ (ppm) pour $\text{K}_2[\text{Cl}_3\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{PtCl}_3]$ et $\text{K}_2[\text{Cl}_3\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{PtCl}_3]$	80
4.1	Fréquences de vibration (cm^{-1}) de la pyrimidine (86).	85
4.2	Principaux modes de vibration de pm dans <i>cis</i> - et <i>trans</i> - $\text{Pt}(\text{Ypy})(\text{pm})\text{Cl}_2$	86
4.3	$\delta(^{195}\text{Pt})$ (ppm) des complexes $\text{Pt}(\text{Ypy})(\text{pm})\text{Cl}_2$	88
4.4	$\Delta\delta$ (ppm) et $^3J(\text{Pt}\text{-H})$ (Hz) de pm dans $\text{Pt}(\text{Ypy})(\text{pm})\text{Cl}_2$	92
4.5	Moyenne des $\Delta\delta$ (ppm) et des constantes de couplage (Hz) dans $\text{Pt}(\text{Ypy})(\text{pm})\text{Cl}_2$, selon le type de ligand pyridine	93
4.6	$\Delta\delta$ (ppm) et $J(^{195}\text{Pt}\text{-}^1\text{H})$ pour Ypy dans $\text{Pt}(\text{Ypy})(\text{pm})\text{Cl}_2$	94
4.7	Moyenne des $\Delta\delta$ (ppm) et $^3J(^{195}\text{Pt}\text{-}^1\text{H})$ (Hz) de Ypy dans $\text{Pt}(\text{Ypy})(\text{pm})\text{Cl}_2$	95
4.8	$\Delta\delta$ (ppm) pour pm dans <i>cis</i> - et <i>trans</i> - $\text{Pt}(\text{Ypy})(\text{pm})\text{Cl}_2$	96
4.9	Moyenne des $\Delta\delta$ (ppm) de pm selon le type de complexe $\text{Pt}(\text{Ypy})(\text{pm})\text{Cl}_2$	97
4.10	$\Delta\delta$ (ppm) en RMN ^{13}C pour Ypy dans $\text{Pt}(\text{Ypy})(\text{pm})\text{Cl}_2$	98

4.11	Constantes de couplage $J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C})$	99
4.12	Fréquences de vibration (cm^{-1}) de pm dans $\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_2$	101
4.13	$\delta(^{195}\text{Pt})$ (ppm) des dimères $\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_2$	102
4.14	$\Delta\delta$ (ppm) en RMN ^1H pour pm dans $\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_2$	104
4.15	$\Delta\delta$ (ppm) pour Ypy dans <i>trans,trans</i> - $\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_2$	105
4.16	$\Delta\delta$ (ppm) en RMN ^{13}C de pm dans <i>trans,trans</i> - $\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_2$	106
4.17	$\Delta\delta$ (ppm) pour Ypy dans <i>trans,trans</i> - $\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_2$	108
4.18	Quelques valeurs de constantes de couplage $J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C})$ (Hz) dans <i>trans,trans</i> - $\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_2$	109

LISTE DES ABRÉVIATIONS, ACRONYMES, SIGLES ET SYMBOLES

2,3,5-col	2,3,5-collidine (2,3,5-triméthylpyridine)
2,3,6-col	2,3,6-collidine (2,3,6-triméthylpyridine)
2,4,6-col	2,4,6-collidine (2,4,6-triméthylpyridine)
2,3-lut	2,3-lutidine (2,3-diméthylpyridine)
2,4-lut	2,4-lutidine (2,4-diméthylpyridine)
2,5-lut	2,5-lutidine (2,5-diméthylpyridine)
2,6-lut	2,6-lutidine (2,6-diméthylpyridine)
3,4-lut	3,4-lutidine (3,4-diméthylpyridine)
3,5-lut	3,5-lutidine (3,5-diméthylpyridine)
2-pic	2-picoline (2-méthylpyridine)
3-pic	3-picoline (3-méthylpyridine)
ADN	acide déoxyribonucléique
ARN	acide ribonucléique
<i>cis</i> -DDP	<i>cis</i> platine (<i>cis</i> -diamminedichloroplatine(II))
δ	déplacement chimique du noyau en RMN
DMSO	diméthylsulfoxyde
DMSO- _{d6}	diméthylsulfoxyde deutérié
déc.	décomposition

ESCC	énergie de stabilisation du champ cristallin
ép	épaulement
Éther	diéthyléther
f	faible
F	forte
géo.	géométrie
gr.	groupe
h	constante de Planck ($6.63 \times 10^{-34} \text{Js}$)
IR	infrarouge
xJ	constante de couplage entre deux noyaux séparés par x liens
λ	longueur d'onde
m	moyenne
moy.	moyenne
pm	pyrimidine
py	pyridine
pz	pyrazine
Rend.	rendement
RMN	résonance magnétique nucléaire
tf	très faible
TF	très forte
TOM	théorie des orbitales moléculaires
Ypy	dérivé de la pyridine

RÉSUMÉ

Les complexes de platine ont été abondamment étudiés depuis la description de l'effet trans par le chercheur russe Chernayev. Cependant, les complexes de platine contenant la pyrazine ou la pyrimidine non substituées sont rares. De nouveaux types de complexes cis et trans de platine(II) contenant des ligands mixtes, $\text{Pt}(\text{Ypy})(\text{pz/pm})\text{Cl}_2$, (où Ypy = dérivé de la pyridine, pz = pyrazine et pm = pyrimidine) ont été synthétisés par la réaction de $\text{K}[\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_3]$ avec (pz/pm) en milieu aqueux dans des proportions 1:1. La même synthèse dans des proportions 2:1 a conduit à des dimères où le ligand pyrazine/pyrimidine forme un pont mettant en jeu ses deux atomes d'azote dans des liaisons de coordination. Seuls les isomères *trans,trans*- $\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pz/pm})\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_2$ ont pu être isolés. Tous les complexes ont été caractérisés par spectroscopies IR et de résonance magnétique multinucléaire (^{195}Pt , ^1H et ^{13}C). La spectroscopie infrarouge ($\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$) ainsi que les constantes de couplage $J(^{195}\text{Pt}-^1\text{H})$ et $J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C})$ donnent des informations sur la géométrie des complexes. En effet, un signal unique est observé dans la région des elongations $\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$ pour les complexes trans et deux pour ceux de configuration cis. D'autre part, les constantes de couplage $^3J(^{195}\text{Pt}-^1\text{H})$ sont un peu plus grandes pour les complexes de géométries cis que pour ceux de configuration trans. Les valeurs des déplacements chimiques en RMN du ^{195}Pt donnent des informations sur la densité électronique autour du platine, celles en RMN ^1H et ^{13}C sur celles des ligands. L'influence de la position des groupements méthyle sur le noyau pyridine a été étudiée grâce à ces méthodes spectroscopiques. Les complexes comportant des dérivés de la pyridine substitués en 2 et en 6 montrent des résonances à plus faibles champs en RMN ^{195}Pt , ce qui a été attribué à l'effet de solvant. Les signaux en RMN ^{195}Pt des monomères cis ont été observés à des champs plus élevés que ceux des analogues trans. Les dimères trans ont été observés à des champs semblables (complexes de la pyrimidine) ou un peu plus faibles (complexes de la pyrazine) que les monomères trans. Ces résultats ne plaident pas en faveur d'une rétrodonation importante $\text{Pt} \rightarrow \text{N}$. Toutefois, les résultats en spectroscopie RMN ^{195}Pt résultent d'un ensemble de plusieurs effets électroniques, qui sont difficiles à séparer. Si donc une rétrodonation existe, elle serait faible comparativement à celle observée avec des ligands sulfoxyde ou phosphine.

Mots clés : Platine, pyridine, pyrazine, pyrimidine, RMN, infrarouge, effet de solvant.

CHAPITRE I

INTRODUCTION

1.1 Le platine

1.1.1 La chimie du platine

La chimie de coordination du platine a débuté avec la publication de la synthèse du sel de Zeise en 1831 (1,2). Elle s'est particulièrement développée avec la description de l'effet trans au cours des années 1920 par Chernayev (3). Le platine métallique a une configuration électronique $[\text{Xe}]4f^{14}5d^96s^1$ et possède plusieurs états d'oxydation. Les plus communs sont 0, II et IV, mais en solution aqueuse, l'état d'oxydation II est le plus stable. Le platine(II) possède une configuration d^8 . Les composés sont plan carré avec une hybridation $sp_xp_yd_{x^2-y^2}$.

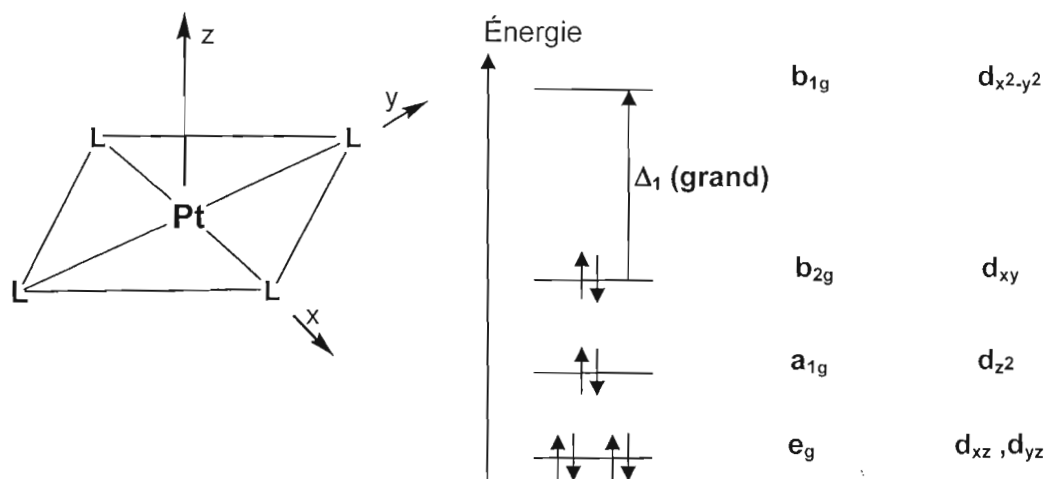


Fig. 1.1 Géométrie plan carré et énergie des orbitales 5d de Pt(II) dans un champ cristallin plan carré (D_{4h}).

La théorie du champ cristallin a eu beaucoup de succès pour expliquer la stabilité et les propriétés magnétiques des complexes de Pt(II). Dans un champ plan carré, les orbitales d ne sont plus dégénérées et l'orbitale pointant vers les ligands ($d_{x^2-y^2}$) est plus énergétique que celles qui en sont plus éloignées. La figure 1.1 montre l'énergie des orbitales d dans un champ plan carré D_{4h} . La différence d'énergie Δ_1 est grande et l'énergie de stabilisation du champ cristallin (ESCC) est maximale lorsque l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ est vide. Donc, une configuration d^8 favorise la géométrie plan carré. Les huit électrons du Pt(II) sont appariés dans les quatre orbitales de plus basses énergies et l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ est vide. Ceci conduit à des complexes diamagnétiques et stables.

La théorie des orbitales moléculaires prévoit la participation des orbitales atomiques $5d_{x^2-y^2}$ (b_{1g}), $6p_x$, $6p_y$ (e_u) et $6s$ (a_{1g}) combinée légèrement à $5d_{z^2}$ (a_{1g}) du Pt(II) dans la formation des orbitales moléculaires liantes et antiliantes (fig. 1.2).

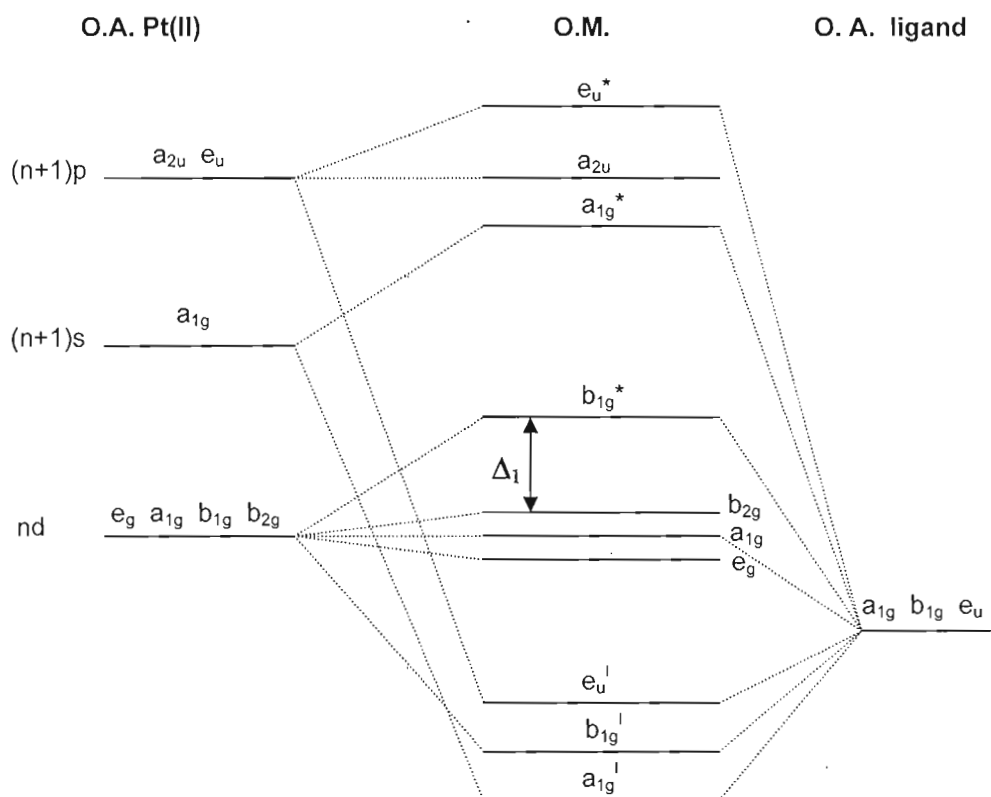


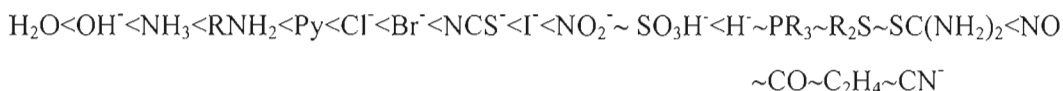
Fig. 1.2 Diagramme des orbitales moléculaires pour un complexe de Pt(II) (sans liaison π).

Dans un plan carré, les orbitales 6p se séparent en deux niveaux : a_{2u} (p_z) et e_u (p_x et p_y). La contribution de l'orbitale d_{z^2} (a_{1g}) est très faible (beignet dans le plan xy). Les huit électrons des ligands sont placés dans les O.M. liantes pour former des liens de type $\sigma(L \rightarrow M)$. L'importante stabilité des complexes de platine(II) s'explique par l'absence d'électrons dans les orbitales moléculaires antiliantes. Les électrons du platine occupent les orbitales moléculaires e_g , a_{1g} et b_{2g} , laissant l'orbitale b_{1g}^* vide. Les électrons sont tous appariés et les composés du Pt(II) sont diamagnétiques. Des liaisons π peuvent se former par la rétrodonation d'électrons du platine vers les orbitales de symétrie compatible de certains ligands. Dans ce cas, c'est surtout les orbitales e_g du platine qui jouent un rôle important (4).

1.1.2 L'effet trans

L'effet trans a été décrit pour la première fois par le chimiste russe Chernayev (3) qui tentait d'expliquer quelques résultats expérimentaux observés sur les complexes de Pt(II) qu'il avait préparés. Il avait constaté que certains ligands ont tendance plus que d'autres à orienter une substitution au niveau de la position qui leur est diamétralement opposée par rapport au centre métallique. Il a d'abord écarté les interactions coulombiennes (3) dans l'explication de l'effet trans, car celles-ci seraient en faveur d'une plus grande tendance à influencer des ligands en position cis. La description de l'effet trans a connu des développements importants depuis le début du siècle dernier et quelques théories ou explications ont été publiées.

L'ordre approximatif de la tendance d'un ligand L à orienter une substitution en position trans par rapport à lui-même est le suivant dans l'eau:



En 1935, Grinberg (5) a émis une première explication sur l'ordre de quelques ligands de la série, particulièrement les halogénures. Cette explication est basée sur le concept de polarisation de Fajans, lequel prévoit une distribution symétrique des dipôles induits, lorsque les quatre ligands du complexe PtX_4 sont identiques (ex. $[PtCl_4]^{2-}$, fig. 1.3a). Mais si un ligand est différent (ex. $[PtCl_3I]^{2-}$), un dipôle permanent apparaît dans le complexe PtX_3Y (fig. 1.3b). Si le ligand Y (ex. I^-) est plus polarisant que X (ex. Cl^-), l'ion métallique devient

polarisé de manière à présenter une charge négative partielle du côté du ligand X situé en position trans de Y. Le lien avec le ligand en trans de Y devient plus faible que les autres. Cette théorie évoque un phénomène trans d'origine thermodynamique. Quelques résultats expérimentaux sur des données en spectroscopie infrarouge suggérant des constantes de force plus faibles pour ces liaisons (6) sont venus confirmer cette théorie. Toutefois, cette théorie se limite à la série de ligands : $\text{H}^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$.

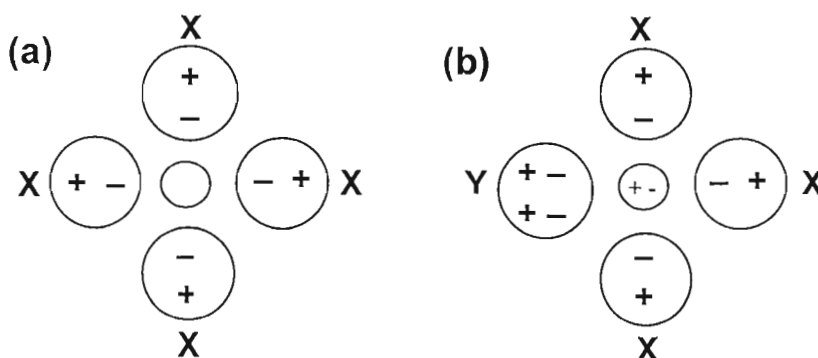


Fig. 1.3 Illustration de la théorie de la polarisation.

Aujourd'hui, cette explication de l'affaiblissement du lien en position trans s'appelle "influence trans" et elle peut être étudiée par spectroscopie IR (force de liaison) ou par diffraction des rayons X (longueur de liaison). L'influence trans est un phénomène thermodynamique. De nos jours, l'effet trans est décrit comme un effet cinétique, et quelques explications ont été publiées sur ce sujet. La théorie peut s'expliquer par des mécanismes $\text{S}_{\text{N}}1$ ou $\text{S}_{\text{N}}2$. Ce dernier semble mieux expliquer le plus grand effet trans des ligands halogénure que celui des amines. Un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$ propose le passage par un intermédiaire où le Pt(II) adopte une géométrie bipyramide trigonale (fig. 1.4). Les ligands entrant (L_{e}) et sortant (L_{s}) se placent dans le plan trigonal afin de minimiser les répulsions électrostatiques. En effet, Cardwell (7) a suggéré que la bipyramide trigonale la plus rapidement formée est celle où la paire de ligands trans les plus électrorépulseurs se place dans le plan trigonal où les ligands sont plus éloignés l'un de l'autre. L'autre paire de ligands moins électrorépulseurs se place aux sommets de la bipyramide.

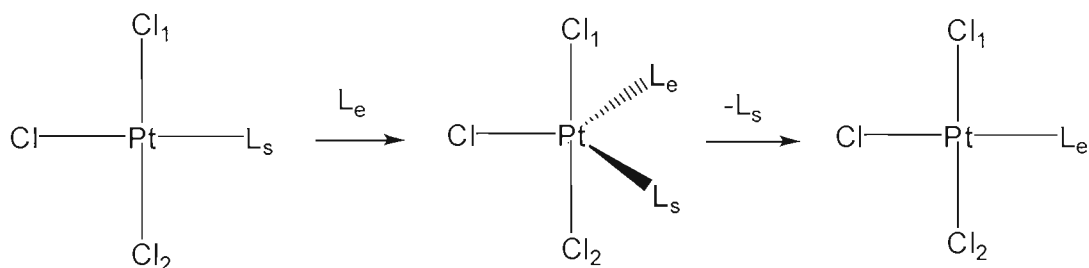


Fig. 1.4 Mécanisme d'une substitution S_N2 dans un plan carré.

Cette théorie a permis d'expliquer la formation de *cis*- et *trans*- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ (fig. 1.5). Elle explique bien pourquoi l'effet trans des halogénures est plus grand que celui des amines, mais n'apporte aucune explication sur le grand effet trans des molécules ayant des liaisons multiples (ex. éthylène).

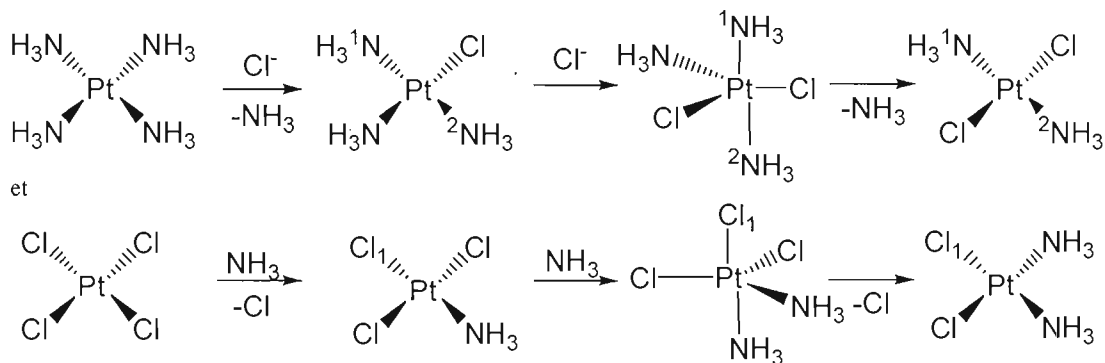


Fig. 1.5 Illustration de l'effet trans dans l'obtention de *cis*- et de *trans*- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$.

L'explication du grand effet trans de ligands insaturés comme l'éthylène a été apportée par Pauling, qui a émis en 1940 (8) une nouvelle théorie suggérant la possibilité de l'existence de liaisons π dans les complexes métalliques.

En 1953, Chatt et Duncanson. (9) ont suggéré une structure du complexe $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$, qui a été confirmée plus tard par diffraction des rayons-X (10). Le ligand C_2H_4 est perpendiculaire au plan du platine et le milieu de la double liaison occupe le quatrième coin du plan carré (fig. 1.6). La liaison $\sigma(\text{L} \rightarrow \text{M})$ est formée par la donation d'électrons de l'orbitale π liante de l'éthylène vers une orbitale vide de type σ du métal de symétrie compatible. La liaison de type $\pi(\text{M} \rightarrow \text{L})$ implique la rétrodonation d'électrons d'une orbitale

remplie de la bonne symétrie (ex. d_{xz}) du métal vers l'orbitale π^* vide de l'éthylène.

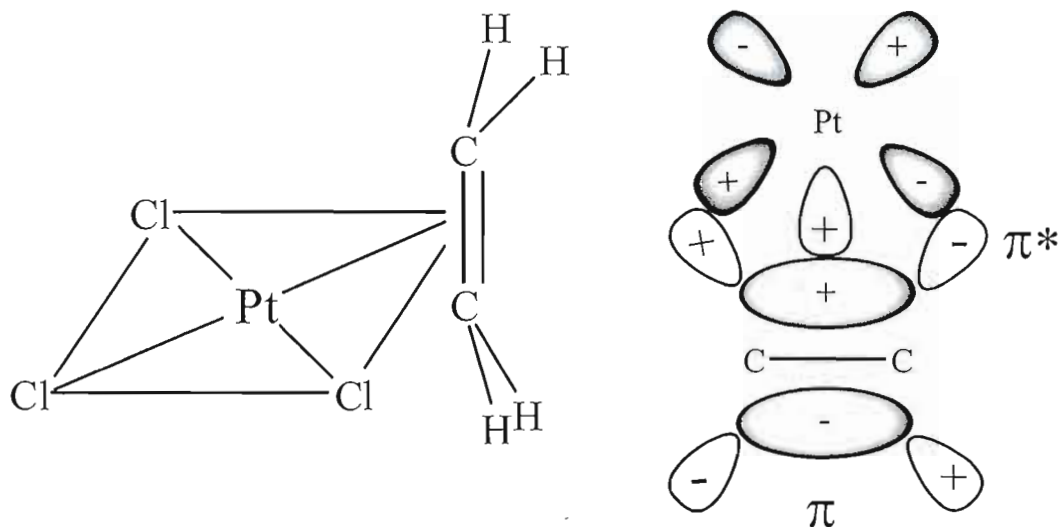


Figure 1.6 Structure du sel de Zeise et orbitales mises en jeu dans le lien Pt-C₂H₄.

Les ligands pouvant accepter une rétrodonation possèdent un grand effet trans, qui s'explique par le fait que la densité électronique de l'orbitale d_{xz} du platine(II) est déplacée vers ce ligand, au détriment de celui qui lui est opposé (figure 1.7). La dissymétrie de l'orbitale d_{xz} du métal favorise l'approche du ligand entrant par la région où la densité électronique est la plus basse, celle opposée au ligand formant la liaison π . Chatt (11) a attribué l'important effet trans de ces ligands à la plus faible énergie d'activation de l'intermédiaire de géométrie bipyramide trigonale. Cet effet est cinétique, puisque le lien en position trans n'est pas affaibli, mais la vitesse de formation de l'intermédiaire pentacoordiné est accélérée. Le mécanisme proposé est donc de type bimoléculaire. Dans ce contexte, la liaison multiple Pt-ligand favorise la formation de l'intermédiaire de géométrie bipyramide trigonale (12,13).

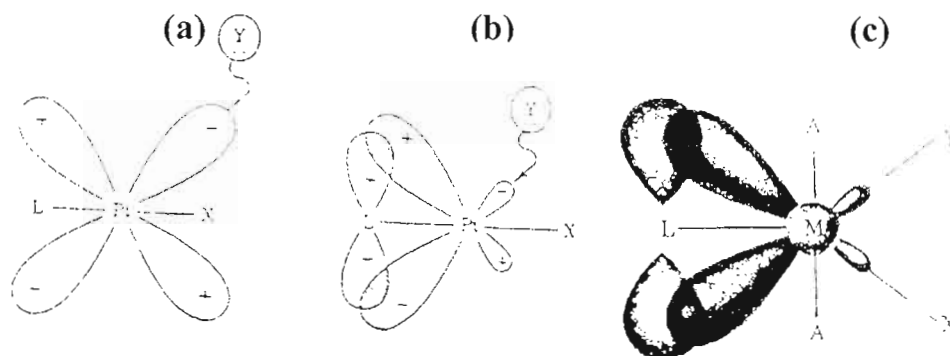


Fig. 1.7 (a) Le ligand L ne forme pas de lien π , (b) L forme des liens π , (c) complexe activé de structure bipyramide trigonale (13).

Les théories n'écartent pas le solvant du mécanisme des réactions de substitution des composés plan carré. Le platine se lierait à quatre ligands formant le plan carré par des liaisons fortes et par des liaisons faibles à deux molécules de solvant selon l'axe perpendiculaire au plan carré. Le solvant joue donc un rôle important dans les mécanismes de réaction. D'ailleurs, la série de l'effet trans mentionnée ci haut s'applique seulement en milieu aqueux

1.2 L'activité antitumorale des complexes de platine

1.2.1 Généralités

La découverte accidentelle par Rosenberg (14) des propriétés antitumorales du *cisplatin* (*cis*-Pt(NH₃)₂Cl₂) a suscité beaucoup d'intérêt dans le domaine médical et surtout dans l'étude de la chimie des complexes de platine. Le composé s'était formé lors d'une étude de l'effet du champ électrique sur la croissance de la bactérie *E. coli* en milieu biologique contenant un tampon ammonium. Il avait été noté que la division cellulaire des bactéries était arrêtée. On a démontré que l'électrode de Pt avait réagi avec le chlorure d'ammonium du milieu, pour donner l'espèce *cis*-Pt(NH₃)₂Cl₂, qui était responsable de l'arrêt de la division cellulaire de la bactérie. La recherche en chimie du platine, et spécifiquement sur les réactions du *cisplatin* avec des molécules d'intérêt biologique, s'est considérablement activée dans les années qui ont suivi.

Lorsque les ligands NH_3 sont remplacés par des amines primaires, l'activité antitumorale peut quelquefois augmenter, surtout pour des amines cycliques, mais ces derniers ont souvent un spectre d'action plus limité. De plus, les composés les plus actifs ont été pour la plupart les moins solubles. Pour ces composés, l'isomérisie est très importante. En effet, seuls les isomères *cis* ont une activité anti-tumorale appréciable pour ce type de complexe.

Le *cisplatin* est encore aujourd'hui un des produits les plus utilisés pour traiter des tumeurs malignes (15), même si les effets secondaires sont encore importants (16,17). De plus, on a noté un phénomène de résistance qui se développe chez certains sujets traités au *cisplatin* (18). Pour pallier à ces inconvénients, plusieurs autres complexes de platine ont été synthétisés et étudiés. On peut remplacer les ligands chloro par des ligands carboxylato comme le 1,1-cyclobutanedicarboxylate, dont les complexes présentent une toxicité moindre et une meilleure solubilité dans l'eau. Le remplacement des ligands NH_3 par une amine bidentate (19) comme le 1,2-diaminocyclohexane (dach) a aussi pour effet de diminuer la toxicité du composé de platine, mais le rend également moins soluble.

Quelques autres complexes de Pt(II) di- ou trinuéclaires comportant des ponts formés par des ligands diamines de longueurs variables ont été publiés, surtout par le groupe de Farrell (20-22). L'intérêt porté à ces complexes s'explique par le désir d'obtenir des molécules pouvant établir des liens inter- et intrachaines de type différent de ceux du *cisplatin*, dans le but de développer des complexes de platine dinuéclaires (23) qui se lient à l'ADN sans lui occasionner trop de distorsions. Quelques auteurs pensent que les fortes tensions ressenties par l'ADN complexé au platine accélèrent le processus de sa réparation (24,25), ce qui n'est pas souhaitable dans les cellules cancéreuses.

1.2.2 Les interactions *cisplatin*-ADN

Le mécanisme d'action du *cisplatin* a été l'objet de nombreuses études. Plusieurs revues récentes ont montré que le mécanisme est extrêmement complexe (26,27). Le *cisplatin* est injecté par voie intraveineuse et reste inchangé dans le plasma sanguin à cause de la grande concentration en ions chlorures (120 mM). Comme il est neutre, le *cisplatin* peut traverser la membrane cellulaire par diffusion passive sans l'aide d'agents de transport (28). Une fois à l'intérieur de la cellule, le *cisplatin* subit des réactions d'hydrolyse ou d'aquation, à cause de la réduction importante de la concentration en ions chlorures dans ce milieu (4 mM). Ces

réactions produisent des espèces chargées aqua ou hydroxo qui réagissent avec l'ADN. Les auteurs sont tous d'accord que la cible du médicament est l'ADN cellulaire.

Les expériences ont montré que plusieurs types de réactions entre le *cisplatin* et l'ADN sont possibles. Trois types d'interaction peuvent être discutés. Dans les deux premières hypothèses, il y a réaction entre le platine et deux bases guanosine adjacentes (fig. 1.8A) (29,30) ou séparées par une autre base (fig. 1.8B) (31) sur le même brin de la double hélice de l'ADN. Dans la troisième hypothèse, il y a réaction entre le Pt et deux bases guanosine de deux brins complémentaires d'ADN (fig. 1.8C) (32). Dans tous les cas, il semble que la réaction du Pt se fait avec N7 des bases guanosine. L'activité antitumorale serait principalement due à des réactions intra-chaînes, impliquant un même brin d'ADN. L'intermédiaire serait de type $cis\text{-Pt}(\text{NH}_3)_2\{\text{d}(\text{GpG})\}$. L'inefficacité du $trans\text{-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ (33) découlerait de son incapacité à établir des liens intra-chaîne avec deux bases adjacentes (ou séparées par une 3è) sur le même brin d'ADN.

L'interaction *cisplatin*-ADN provoque la rupture des ponts-H entre les deux brins et engendre une distorsion et un déenroulement de la double hélice de l'ADN. Le mécanisme de réparation semble plus déficient dans les cellules cancéreuses que dans les cellules saines. En effet, les lésions causées à l'ADN par le *cisplatin* dans les cellules saines seraient réparées assez rapidement. Par contre, les dommages ne sont pas réparés rapidement dans les cellules cancéreuses et celles-ci sont éventuellement détruites lors de leurs tentatives de se reproduire à cause des erreurs de pairage des bases.

Les intermédiaires aqua ou hydroxo du Pt(II) sont des espèces très réactives et peuvent réagir avec beaucoup d'autres molécules. Ces réactions ont un effet drastique sur le métabolisme et sont responsables des nombreux effets secondaires. Une conséquence particulière de l'action du *cisplatin* est l'empêchement de la synthèse de protéines. Une étude effectuée sur l'ARN polymérase des germes de blé et celui de *E. coli* (34) en présence de $cis\text{-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ a révélé un blocage de la transcription (processus de préparation de l'ARN dans la synthèse des protéines) au niveau des sites de fixation du *cisplatin*. Il est par conséquent clair que le *cisplatin* ne se limite pas à l'empêchement de la synthèse de l'ADN, mais implique aussi de nombreux autres effets.

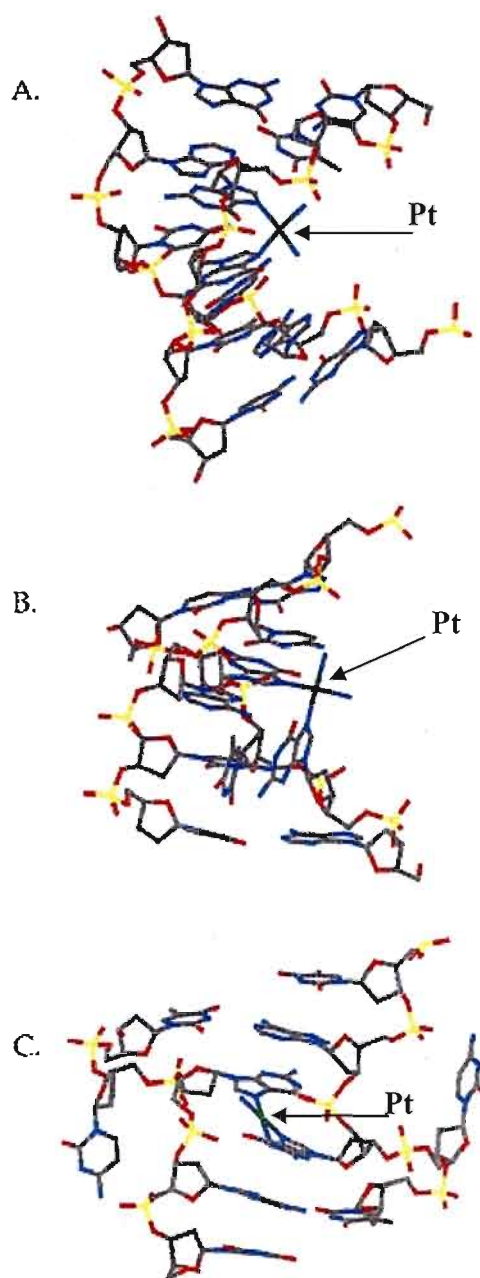


Fig. 1.8 Trois modes de fixation possibles du *cisplatin* sur l'ADN (dessin de la réf. 26).

1.3 La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

1.3.1 Aspects théoriques

La fréquence de résonance d'un noyau (35) est

$$\nu = \frac{\gamma H_0 (1 - \sigma_t)}{2\pi}$$

où $\sigma_t = \sigma_p + \sigma_d + \sigma_a$

Dans cette équation, γ est la constante gyromagnétique, H_0 le champ magnétique de l'appareil et σ_t la constante totale de blindage. La contribution paramagnétique (σ_p) varie d'un noyau à l'autre et exprime la dissymétrie des orbitales atomiques autres que les orbitales s, tandis que σ_d représente la contribution diamagnétique et décrit la circulation locale des électrons autour du noyau. Cette dernière composante est constante pour un noyau donné. Enfin, σ_a est la contribution anisotrope, elle traduit l'influence des noyaux voisins sur le champ magnétique ressenti par le noyau à l'étude. Cette contribution est négligeable pour les métaux lourds comme le platine.

1.3.2 Spectroscopie RMN ^{195}Pt

Il y a beaucoup d'isotopes de platine, dont trois d'abondance naturelle appréciable : ^{194}Pt (32.9 %), ^{195}Pt (33.8 %) et ^{196}Pt (25.3 %). Les isotopes ^{194}Pt et ^{196}Pt ont un spin nucléaire nul, tandis que ^{195}Pt a un spin $I = 1/2$. La RMN du ^{195}Pt a commencé à se développer avec le perfectionnement des appareils de mesure. La nouvelle génération d'appareils de RMN à transformées de Fourier, l'importante abondance naturelle de l'isotope ^{195}Pt et le grand ratio magnétogyratique de l'isotope ($5.768 \times 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ont conduit à une bonne réceptivité pour le platine : 3.4×10^{-3} fois celle du proton et 19 fois celle de ^{13}C (36). La fréquence sur un appareil de 100-MHz (^1H) est 21.4 MHz, elle est proche de celle du ^{13}C (25.15 MHz).

Les chercheurs ont tenté d'établir un lien entre le déplacement chimique en RMN du ^{195}Pt et la nature des ligands liés au platine. L'équation de Ramsey a été adaptée pour un noyau comme le ^{195}Pt , surtout pour le coefficient σ_p (37).

L'efficacité de cette méthode reste tributaire des temps de relaxation T_1 et T_2 (38). T_1 dépend du solvant. Il est de 1.65 s dans le méthanol pour $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{PtCl}_6]$ et 0.89 s dans le

dichlorométhane (39). Une faible valeur de T_1 conduit à un temps d'attente plus petit entre deux pulsations. La rotation de spin a été considérée comme principal mécanisme permettant la relaxation du noyau ^{195}Pt . La contribution anisotrope du déplacement chimique (csa) devient importante sous des champs magnétiques élevés (40). Le temps de relaxation T_2 influence la largeur du pic de résonance. Cette largeur à mi-hauteur peut être de 5 Hz, mais peut être aussi beaucoup plus grande. Des valeurs de quelques centaines de Hz peuvent être observées avec des ligands de moment quadripolaire élevé. En fait, le temps de relaxation quadripolaire d'un noyau comme ^{14}N n'est ni suffisamment rapide pour que celui-ci soit découplé du noyau ^{195}Pt , ni suffisamment lent pour permettre l'observation de couplage.

Il reste à signaler que le solvant et la température affectent le déplacement chimique en RMN du ^{195}Pt . Un écart de 400 ppm (41) a été observé sur le composé $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ passant de D_2O au DMSO-d_6 . L'influence de la température est plus faible, (42,43), l'emplacement du signal varie de 0.1 à 1.0 ppm par degré Kelvin. La variation peut devenir importante pour un écart de température de 100 K, causant un déplacement de 40 à 50 ppm.

Dépendamment de la solubilité des complexes de platine, la durée d'acquisition d'un spectre de RMN ^{195}Pt varie entre 15 minutes et quelques heures. Les déplacements chimiques sont exprimés en fonction de celui de $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, dont $\delta = 0$ ppm par convention (44). Cette référence présente des inconvénients car son signal apparaît à très bas champ (pour les composés de Pt(II)) et les déplacements chimiques des composés de platine(II) sont presque toujours négatifs. En plus, le signal n'est pas très fin, puisqu'il résulte des signaux de deux isotopomères $^{195}\text{Pt}^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$. Les déplacements chimiques des complexes de Pt(II) et de Pt(0) sont observés à plus haut champ que ceux de Pt(IV) contenant les mêmes ligands. Par exemple, le déplacement chimique de $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ a été observé dans D_2O à -1628 ppm (45). Comme le $\delta(^{195}\text{Pt})$ présente une gamme spectrale pouvant s'étendre sur 15 000 ppm et qu'en pratique les fenêtres des appareils sont limitées à 1500-1600 ppm, il faut utiliser un standard montrant une résonance dans la fenêtre à l'étude.

De plus, il faut connaître la position approximative des composés étudiés. Un bon article de référence sur les déplacements chimiques a été publié par Pregosin en 1982 (46). Le déplacement chimique d'un composé dépend de l'ensemble des ligands liés au platine, en particulier de l'atome donneur du doublet. L'ordre de blindage pour quelques ligands

typiques est le suivant :



La géométrie (cis/trans) d'un complexe influence aussi le déplacement chimique du signal RMN ^{195}Pt . Pour les ligands liés au Pt par N, la différence entre les isomères est généralement petite. Cette différence peut être grande pour des ligands phosphines à cause de la rétrodonation qui favorise la géométrie cis.

Il est possible de voir des couplages entre ^{195}Pt et d'autres noyaux ayant un $I = \frac{1}{2}$, mais c'est assez difficile en RMN du ^{195}Pt à cause de la largeur des signaux. Par contre, c'est plus commun en RMN du ^1H ou du ^{13}C . Par exemple en RMN du ^1H , un proton dans le proche environnement du Pt apparaît comme un pic central causé par 66% des isotopes du Pt (surtout 194 et 196) au centre d'un doublet causé par un couplage $J(^{195}\text{Pt}-^1\text{H})$. Théoriquement, le rapport d'intensité des trois pics est de 1/4/1. Mais à cause du phénomène de relaxation anisotrope des déplacements chimiques (47) discuté un peu plus haut, ce rapport est d'environ 1/10/1 sur un appareil de 300 MHz (^1H) comme celui utilisé dans cette étude. Donc, les couplages entre le ^{195}Pt et les autres noyaux sont plus faciles à détecter sur des appareils fonctionnant à bas champ.

1.4 Les amines hétérocycliques

Les ligands étudiés dans ce projet sont des amines hétérocycliques : la pyrazine, la pyrimidine et plusieurs dérivés de la pyridine. La pyrimidine et ses dérivés sont impliqués dans quelques processus biologiques et quelques uns ont une importance dans le domaine pharmaceutique pour leurs rôles thérapeutiques (48). Ces diazines ont une importance en chimie de coordination du platine, puisqu'elles comportent deux atomes d'azote dans un cycle aromatique pouvant se lier au centre métallique. Elles peuvent aussi former des ponts entre deux atomes métalliques conduisant à des espèces oligomériques ou à des structures étendues unidimensionnelles, 2D ou 3D.

1.4.1 La pyridine et ses dérivés

Trois formes limites (mésomères) sont observées pour la pyridine (fig. 1.9), suite à la délocalisation des électrons π . Deux formes présentent une charge négative δ^- sur l'atome

d'azote et une charge positive δ^+ sur les atomes de carbone en position *ortho* et *para*. Les carbones en position *ortho* et *para* présentent par conséquent une densité électronique plus faible comparée à celles des carbones en position *méta* (49).



Fig. 1.9 Formes limites de la pyridine.

La densité électronique est également influencée par l'effet inductif exercé par l'atome d'azote. Cet effet est plus important pour les atomes proches de l'atome d'azote. Les atomes de carbone en position *méta* sont soumis à la seule influence de l'effet inductif exercé par l'atome d'azote et leur signal en spectroscopie RMN ^{13}C est observé à plus haut champ que les autres. Les carbones en position 2 et 6 sont influencés par un important effet inductif de l'atome N et par l'effet mésomère. Ils sont donc observés en RMN du ^{13}C à plus bas champ. Le carbone en position 4 est le moins influencé par l'effet inductif mais l'est par l'effet mésomère et son signal apparaît à champ intermédiaire.

Le diagramme énergétique des orbitales moléculaires de type π de la pyridine est montré sur la fig. 1.10 (50).

La présence de substituant sur la pyridine est un facteur important qui influence la distribution de la densité électronique sur le dérivé de la pyridine. La présence d'un groupement méthyle accentue une forme mésomère de la molécule. La densité électronique au niveau du carbone portant le substituant se trouve abaissée et le signal de ce carbone migre vers les champs plus faibles. Le tableau 1.1 montre les déplacements chimiques en RMN ^{13}C de la pyridine et de quelques uns de ses dérivés dans D_2O (51).

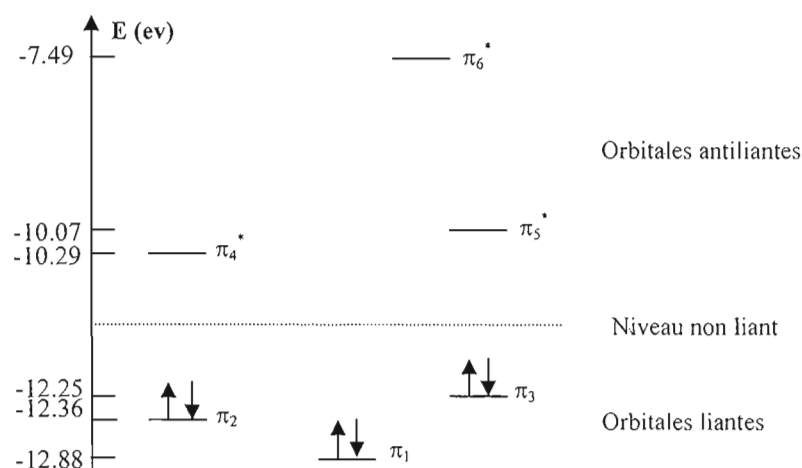


Fig. 1.10 Diagramme énergétique des orbitales moléculaires de type π de la pyridine.

Un groupement méthyle en position 2 ou 6 élève d'environ 8 ppm le déplacement chimique de l'atome de carbone qui le porte. Celui en position 3 ou 5 engendre une élévation d'environ 9.7 ppm du carbone auquel il est lié. Cette augmentation plafonne vers 12 ppm pour l'atome de carbone 4, lorsqu'il porte un groupement méthyle. Le déblindage causé par un groupement $-\text{CH}_3$ augmente en s'éloignant de l'atome d'azote. Pour les déplacements chimiques des groupements méthyle, ceux placés sur les carbones 2 et 6 sont les plus déblindés et ceux en position méta sont les moins déblindés.

Tableau 1.1 Déplacements chimiques en RMN ^{13}C de la pyridine et de quelques uns de ses dérivés (51)

Ypy	Me		C2	C3	C4	C5	C6
Pyridine			149.43	125.00	137.84	125.00	149.43
2-picoline	23.97		158.40	124.49	138.13	121.94	148.70
3-picoline	18.40		149.58	134.70	138.20	124.49	146.44
2,4-lutidine	20.95 ^b	23.50 ^a	158.04	125.22	149.72	122.89	148.19
2,6-lutidine	23.72		157.75	121.21	138.06	121.21	157.75
3,5-lutidine	18.06		146.15	134.76	139.65	134.76	146.15

^aortho, ^bpara

1.4.2 La pyrazine

La pyrazine (1,4-diazine) est de symétrie plus élevée (D_{2h}) que la pyridine. Ses quatre atomes de carbone, tout comme ses quatre atomes d'hydrogène, sont équivalents. Il y a trois formes limites pour cette molécule (fig. 1.11a). Les charges partielles sur les atomes ont été calculées (méthode *ab initio*) (52) et sont représentées sur la figure 1.11.

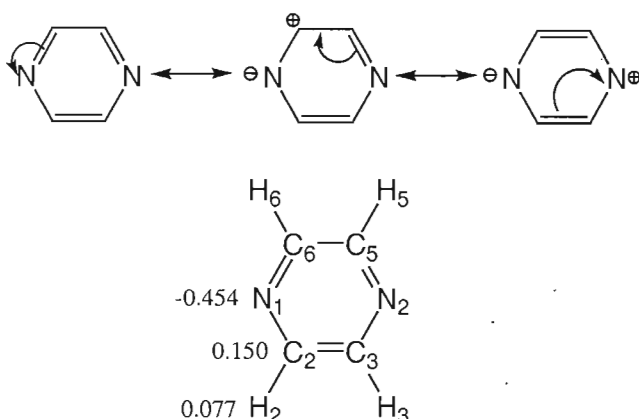


Fig. 1.11 Les différentes formes limites et les charges partielles sur les atomes de pz (52).

Lorsque la pyrazine se lie à un seul atome métallique, elle trouve sa symétrie abaissée (C_{2v}). Les atomes d'azote ne sont plus équivalents et les atomes de carbone et d'hydrogène se présentent en deux paires d'atomes chimiquement équivalents. Dans ce cas, les atomes les plus proches de l'azote assurant la coordination présentent la densité électronique la plus faible. Lorsque la pyrazine forme un pont entre deux atomes métalliques identiques, elle présente la symétrie D_{2h} , tout comme à l'état libre.

Cette molécule possède aussi des orbitales moléculaires de type π liantes remplies et des orbitales π^* antiliantes vides. Ces dernières peuvent accepter de la densité électronique du métal. Donc la pyrazine pourrait former un lien de nature multiple avec le Pt(II).

1.4.3 La pyrimidine

À l'état libre, la pyrimidine est de symétrie C_{2v} . Elle présente, comme l'indique la fig. 1.12, quatre formes limites, suggérant une faible densité électronique sur les carbones 2, 4 et 6 (53).

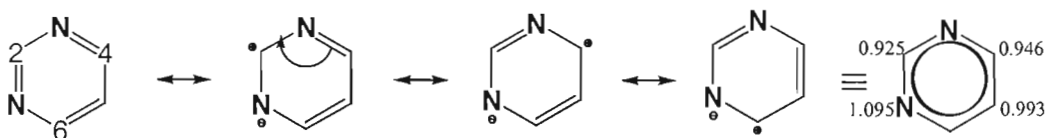


Fig. 1.12 Les différentes formes limites de la pyrimidine et la répartition de la densité électronique π dans le cycle.

Lorsque la pyrimidine établit une liaison de coordination *via* un des ses atomes d'azote, elle trouve sa symétrie abaissée (C_s). Dans ce cas, les atomes les plus proches de l'azote assurant la coordination présentent la densité électronique la plus faible. Toutefois, la pyrimidine présente la symétrie C_{2v} , comme à l'état libre, lorsqu'elle forme un pont entre deux centres métalliques identiques pour former des dimères.

1.5 Les complexes de Pt(II) contenant les ligands hétérocycliques

1.5.1 Complexes de la pyridine

Les complexes de types $K[Pt(Ypy)Cl_3]$ et $Pt(Ypy)_2X_2$ (Ypy = pyridine et ses dérivés) sont connus depuis longtemps (54,55). Une tentative de relier les déplacements chimiques en RMN du ^{195}Pt des complexes ioniques $K[Pt(Ypy)Cl_3]$ au pK_a du ligand protoné a été infructueuse (56). L'étude a été effectuée dans D_2O et les résultats ont montré que ces complexes pouvaient être répartis en trois groupes. Pour le premier groupe qui contient les ligands ne présentant aucun substituant $-CH_3$ en position *ortho*, les résonances ont été observées à plus haut champ ($\delta(Pt)$ de $K[Pt(py)Cl_3] = -1816$ ppm). Pour le troisième groupe qui contient les ligands comportant un substituant $-CH_3$ sur chacune des positions *ortho*, les signaux en RMN ^{195}Pt ont été observés à plus bas champ ($\delta(Pt)$ de $K[Pt(2,6-lut)Cl_3] = -1754$ ppm). Pour le deuxième groupe qui contient les ligands ayant un seul substituant $-CH_3$ en position *ortho*, les résonances ont été observées à des champs intermédiaires ($\delta(Pt)$ de $K[Pt(2-pic)Cl_3] = -1796$ ppm). Ces résultats ont été interprétés par l'effet de solvant. L'eau est un bon ligand pour le Pt(II). En solution, les molécules de solvant peuvent s'approcher normalement de l'atome de Pt(II) le long de l'axe z par les deux côtés de son plan de coordination, provoquant une augmentation de la densité électronique sur l'atome de platine, ce qui se traduit par un blindage de cet atome en RMN du ^{195}Pt . L'anneau pyridine est majoritairement perpendiculaire au plan de coordination, afin de réduire les interactions entre les différents ligands. Les substituants $-CH_3$ en position *ortho* de la pyridine seront donc

localisés principalement au-dessus et en dessous du plan de coordination, proche de l'atome de Pt(II), ce qui empêche l'approche de molécules de solvant dans l'environnement immédiat du Pt(II). En conséquence il y a une diminution de la densité électronique sur le platine. On observera donc un déblindage en RMN du ^{195}Pt . Les complexes avec des ligands ayant un seul groupement $-\text{CH}_3$ en position *ortho* seront observés à champ intermédiaire. Afin de confirmer cette hypothèse, un complexe contenant un ligand pyridine avec deux substituants $-\text{CH}_2\text{OH}$ en position *ortho* a été synthétisé. Ce substituant devait être ressenti par le Pt(II) comme des molécules de solvant. En effet, le déplacement chimique de ce composé a été observé dans la même région que le complexe avec la pyridine non substituée (1^{er} groupe). L'effet de solvant est particulièrement important pour un solvant comme l'eau. La présence de liaison multiple Pt–N a été brièvement discutée et il semblerait qu'elle pourrait avoir une petite influence sur l'angle dièdre entre le plan du ligand pyridine et celui du Pt(II). Elle pourrait contribuer à diminuer cet angle (56).

Une étude similaire a été faite sur des complexes *cis*- et *trans*-Pt(Ypy)(R₂SO)Cl₂ dans le solvant DMSO_{d6} (57). Les dérivés de la pyridine dans ces complexes diffèrent par leur substituant en position *para*. Ce substituant se trouve loin de l'atome de Pt(II) et n'a donc pas d'effet direct sur celui-ci. Les déplacements chimiques en RMN du ^{195}Pt étaient plus uniformes, et il semblait y avoir une petite relation entre les $\delta(^{195}\text{Pt})$ et les pK_a des ligands protonés.

Les complexes *cis*- et *trans*-Pt(Ypy)₂X₂ ont été étudiés par RMN ^{195}Pt dans CDCl₃ (58) et les auteurs ont tenté de relier les déplacements chimiques aux pK_a des ligands protonés. Mais les ligands comportaient des groupements méthyles en différentes positions et il a été difficile de conclure sur l'influence du pK_a. Pour les composés *cis*, il semblait y avoir un déplacement vers les hauts champs du signal RMN ^{195}Pt avec l'augmentation du pK_a du dérivé de la pyridine, mais pour les isomères *trans*, d'autres facteurs semblaient jouer un rôle plus important que le pK_a du ligand protoné. La présence de liaison π dans ces composés a été brièvement discutée, mais aucune preuve n'a été apportée pour appuyer sa présence.

1.5.2 Complexes de la pyrazine

La pyrazine est de nos jours considérée comme un ligand classique en chimie des métaux de transition, à cause de la multitude de travaux publiés sur ce ligand, lorsque celui-ci joue le

rôle de pont. Citons à titre d'exemple le cation Creutz-Taube $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}(\mu\text{-pz})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ où la pyrazine forme un pont entre deux atomes de ruthénium de degrés d'oxydation différents. Le rôle du ligand est important dans la compréhension du transfert électronique entre les centres métalliques de différents états de valence (59). La pyrazine a été utilisée dans l'investigation de la possibilité d'interactions d'échange magnétique (60) dans des entités dinucléaires où elle joue le rôle de pont. Récemment, la pyrazine a été utilisée comme pont pour l'élaboration de réseaux de coordination ou d'architectures métallo-supramoléculaires (61,62), dont quelques uns contiennent des atomes de platine (63,64).

Les complexes de platine avec la pyrazine sont peu nombreux dans la littérature. Les composés *cis* et *trans*- $\text{Pt}(\text{pz})_2\text{X}_2$ (65) ont été étudiés seulement par spectroscopie infrarouge. Le complexe ionique à pont pyrazine *cis,cis*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}(\mu\text{-pz})\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ a montré une activité antitumorale intéressante, surtout parce qu'il semble surmonter l'inconvénient du phénomène de la résistance au *cisplatin* (66). Le composé possède la distance Pt---Pt appropriée et la flexibilité nécessaire pour former des liens interchaînes avec un minimum de distorsion de la molécule d'ADN. Le complexe *trans,trans*- $\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_2(\mu\text{-pz})\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_2$ a été caractérisé par RMN du ^1H et par spectroscopie IR et UV (67). Les monomères *trans*- $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{pz})\text{Cl}_2$ et ses dérivés ont été préparés et utilisés comme catalyseurs dans des réactions d'hydrosilation (68). Des complexes de types $\text{PtCl}_2\text{L}(\text{pz})$ et *trans*- $\text{LCl}_2\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{PtCl}_2\text{L}$ (L=phosphine ou éthylène) (69) ont aussi été préparés et caractérisés par RMN ^1H .

Plus récemment, notre laboratoire a débuté une étude sur les complexes contenant des ligands mixtes, pyrazine et R_2SO . Des monomères *cis*- et *trans*- $\text{Pt}(\text{pz})(\text{R}_2\text{SO})\text{Cl}_2$ (70) et des dimères *trans,trans*- $\text{Pt}(\text{R}_2\text{SO})\text{Cl}_2(\mu\text{-pz})\text{Pt}(\text{R}_2\text{SO})\text{Cl}_2$ (71) (R=Me, Et, Pr, nBu, benzyle et phényle) ont été synthétisés et caractérisés par spectroscopie de résonance magnétique multinucléaire. Les ligands R_2SO sont intéressants, car ils peuvent accepter une rétrodonation d'électrons du Pt(II). Pour les composés $\text{Pt}(\text{R}_2\text{SO})_2\text{Cl}_2$, les complexes *cis* sont les espèces thermodynamiquement stables (à moins d'encombrement stérique très important sur le ligand qui favoriserait la configuration *trans*), contrairement aux complexes contenant des amines ou la pyridine. Ceci a été attribué à la plus grande efficacité du lien $\pi(\text{d-d})$ en géométrie *cis* comparativement à l'isomère *trans* (72).

1.5.3 Complexes de la pyrimidine

Très peu de travaux ont été publiés dans la littérature sur des complexes de platine contenant la pyrimidine (pm) non substituée. Fazakerley et Koch (73) ont synthétisé et caractérisé le complexe *cis*-[Pt(NH₃)₂(pm)₂](ClO₄)₂ par spectroscopie RMN ¹³C. Kaufman *et al.* ont caractérisé *trans*-Pt(PEt₃)(pm)Cl₂ par RMN ³¹P et ¹H (74), mais n'ont pas réussi à isoler le composé. Ils ont aussi préparé le dimère (PR₃)Cl₂Pt(μ-pm)Pt(PR₃)Cl₂. Les structures des complexes *trans*-Pt(pm)₂X₂ (X = Cl et Br) (75) et de K₂[PtCl₃(μ-pm)PtCl₃] (76) ont été publiées.

Des complexes de platine contenant des ligands mixtes *cis*- et *trans*-Pt(R₂SO)(pm)Cl₂ (77) et des dimères *cis,cis* et *trans,trans* Cl₂(R₂SO)Pt(μ-pm)Pt(R₂SO)Cl₂ (76), ont été préparés dans notre laboratoire et caractérisés par IR et RMN. La réaction de K[Pt(R₂SO)Cl₃] avec pm dans le ratio 1:1 dans l'eau, produit le monomère *trans* (à cause du très grand effet *trans* de R₂SO) qui s'isomérise dans un solvant organique en l'espèce *cis* thermodynamiquement stable. Lorsque la proportion Pt:pm est 2:1, le dimère est isolé. Encore ici, la première espèce formée dans l'eau est de géométrie *trans*, celle-ci s'isomère en configuration *cis* dans un solvant organique comme le dichlorométhane. La présence de liens multiples entre le Pt(II) et pm est difficile à étudier dans ce genre de molécules, puisque les sulfoxydes sont connus pour former des liens π importants. Si la nature du lien Pt-pyrimidine est multiple, ce n'est pas un gros facteur comparativement au lien Pt-sulfoxyde.

1.6 But du travail

Ce projet de recherche constitue une étude similaire à celles décrites ci-haut pour les complexes contenant des ligands mixtes R₂SO et la pyrazine ou la pyrimidine, les ligands R₂SO étant remplacés par des dérivés de la pyridine. La pyridine est très différente des ligands sulfoxydes. Avec les dérivés de la pyridine, les composés *trans* sont les plus stables. D'un autre côté, l'effet *trans* des sulfoxydes est plus grand que celui des ligands chloro qui présentent à leur tour un effet *trans* plus important que celui de la pyridine et de ses dérivés. Ceci nous amène nécessairement à mettre en œuvre des stratégies de synthèse différentes avec ces ligands dérivés de la pyridine.

Nous voulions aussi apporter plus de lumière sur la nature de la liaison Pt–N (pz ou pm). La nature du lien Pt–N dans les complexes contenant la pyrazine (non pontée) ou la pyrimidine n'a pas vraiment été étudiée et aucun travail n'est connu dans la littérature sur des complexes mixtes avec des dérivés de la pyridine. Tous ces ligands (Ypy, pz et pm) contiennent des orbitales moléculaires π^* vacantes, pouvant accepter de la densité électronique du Pt(II). Mais, en réalité, on ne sait rien encore sur la présence de liens π dans ces complexes.

Des méthodes de synthèse pour préparer des monomères de types *cis*- et *trans*-Pt(Ypy)(pz/pm)Cl₂ devaient être développées et les composés isolés devaient être analysés par différentes méthodes spectroscopiques pour déterminer la pureté des produits et leurs isoméries. La géométrie d'un complexe peut souvent être déterminée par spectroscopie IR ($\nu(\text{Pt-Cl})$) ou par les valeurs des constantes de couplage $J(^{195}\text{Pt-}^1\text{H})$ et $J(^{195}\text{Pt-}^{13}\text{C})$ en RMN ^1H et ^{13}C . Différents ligands Ypy (picolines, lutidines et collidines) ont été expérimentés pour étudier l'effet de substituants -CH₃ sur Ypy dans les complexes.

Le développement de méthodes de synthèse de dimères à pont pz/pm devait aussi faire partie de l'étude. En effet, trois géométries sont possibles pour ces dimères : *cis-cis*, *trans-trans* et *cis-trans*. Tous ces composés devaient être étudiés par résonance magnétique multinucléaire en solution. Ceci n'est pas toujours facile, car ces types de composés sont souvent très insolubles dans les solvants communs. La RMN du ^{195}Pt donne des informations sur la densité électronique autour du métal, tandis que celle du ^1H et du ^{13}C donne des informations sur les densités électroniques des ligands. La liaison σ provoque une augmentation de la densité électronique sur le métal et une diminution sur le ligand, donc un blindage sur le métal et un déblindage au niveau du ligand. La liaison π produit l'effet inverse, car elle diminue la densité électronique sur le métal et l'augmente sur le ligand. La résonance magnétique multinucléaire (^{195}Pt pour le métal, ^1H et ^{13}C pour le ligand) fournit des informations sur la résultante de plusieurs effets électroniques, tel que l'effet de solvant ou de l'encombrement stérique, en plus des interactions métal–ligand. Toutefois, cette technique apporte de précieux renseignements, s'ils sont analysés de façon adéquate.

CHAPITRE II

PARTIE EXPÉRIMENTALE

2.1 Instrumentation

Les spectres RMN du ^{195}Pt , du ^{13}C (découplé de ^1H) et du ^1H ont été mesurés sur un appareil Varian Gemini à des champs de 64.267, 75.46 et 300.07 MHz respectivement. Tous les produits ont été mesurés dans CDCl_3 , à l'exception de $\text{K}_2[(\text{PtCl}_3)_2(\mu\text{-pz})]$ (D_2O) et de *cis*- $\text{Pt}(3,5\text{-lut})(\text{pz})\text{Cl}_2$ (CD_2Cl_2). Les temps d'accumulation ont varié de 2 min à 2 h (^1H), de 30 min à 16 h (^{195}Pt) et de 6 à 24 h (^{13}C).

Les spectres infrarouges ont été mesurés sur un spectromètre FTIR Nicolet 4700, (32 accumulations) à l'état solide dans des pastilles de KBr entre 4000 et environ 270 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} .

2.2 Produits chimiques

La pyridine et ses dérivés ont été achetés chez Aldrich. $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ a été acquis auprès de Johnson & Matthey Inc. et a été recristallisé dans l'eau. CDCl_3 et D_2O ont été achetés chez CDN Isotopes et CD_2Cl_2 chez Acros Organics.

2.3 Synthèse des composés contenant la pyrazine

Les composés de départ $\text{K}[\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_3]$ ont été préparés selon les méthodes décrites dans la littérature (51,56,78).

Les attributions des bandes de Ypy, pz et pm dans tous les complexes ont été faites selon les références mentionnées, et les numéros des vibrations sont indiqués entre parenthèses. Ces numéros correspondent à des modes qui s'apparentent à ceux définis pour la molécule de benzène (79) (figure A1). L'attribution des modes $\nu(\text{C-H})$ de la pyrazine a été faite selon les

données de la littérature pour les complexes *cis*- et *trans*-Pt(pz)₂Cl₂ (65). Les modes de vibration de la pyridine et de ses dérivés monométhylés ont été attribués comme dans les complexes Pt(Ypy)₂Cl₂ (80). Pour les dérivés de la pyridine di- et triméthylés, nous avons trouvé les fréquences de vibration des molécules libres dans quelques travaux de la littérature (81-83). Les bandes de vibration en spectroscopie IR sont en cm⁻¹, les déplacements chimiques en RMN sont en ppm et les constantes de couplage en Hz.

2.3.1 *cis*-Pt(Ypy)(pz)Cl₂ (Ypy = py, 2-pic, 3-pic, 2,3-lut, 2,4-lut, 2,5-lut, 3,4-lut, 3,5-lut et 2,3,5-col)

K[Pt(Ypy)Cl₃] (0.1 mmol) est dissous dans 0.5 mL d'une solution de NaCl (0.1 M) et ajouté goutte à goutte (une goutte toutes les cinq secondes) à la pyrazine (0.2 mmol) préalablement dissoute dans quatre gouttes de la même solution. Après 20 minutes (5 minutes pour py) sous agitation, le mélange réactionnel est filtré et le résidu est lavé à l'eau, séché, lavé à l'éther et séché à l'air puis dans un dessiccateur sous vide. Les composés sont de couleur jaune pâle.

cis-Pt(py)(pz)Cl₂ : Rend. = 37%. Changement de couleur 180°C, déc. 277-290°C. IR ν (C-H) aromatique 3114ép, 3099ép, 3093f, 3072f, 3042f, 3027f, 2999tf, py (8a) 1606m, (8b) 1580f, (19a) 1482f, (19b) 1446TF, (9a) 1242f, 1206f, (18a) 1075f, (12) 1052f, (1) 1021ép, (5) 945tf, (10a) 873f, (10b) 763m, (4) 689F, (16b) 457f, autres bandes 1223f, 1211f, 1065ép, 1052f, 981tf, 895f, 739tf, 326ép. ¹H RMN H_{2,6} 8.757dd, ³J(H_{2,6}-H_{3,5}) = 6.6, ³J(H_{2,6}-H₄) = 1.5, H_{3,5} 7.383dd, ³J(H_{3,5}-H_{2,6}) = 6.6, ³J(H_{3,5}-H₄) = 7.8, H₄ 7.878tt, ³J(H₄-H_{2,6}) = 1.5, ³J(H₄-H_{3,5}) = 7.8, pz H_{2,6} 8.743dd, ³J(H_{2,6}-H_{3,5}) = 3.0, ⁵J(H_{2,6}-H_{3,5}) = 1.5, H_{3,5} 8.599dd, ³J(H_{3,5}-H_{2,6}) = 3.0, ⁵J(H_{3,5}-H_{2,6}) = 1.5.

cis-Pt(2-pic)(pz)Cl₂ : ¹H RMN dans CDCl₃ 2-pic 2-Me 3.118s, H₃ 7.343d, ³J(H₃-H₄) = 7.8, H₄ 7.725ddd, ³J(H₄-H₃) = 7.8, ³J(H₄-H₅) = 7.8, ⁴J(H₄-H₆) = 1.7, H₅ caché par le signal de CHCl₃, H₆ 9.173dd, ³J(H₆-H₅) = 6.0, ⁴J(H₆-H₄) = 1.7, pz H_{2,6} 8.758dd, ³J(H_{2,6}-H_{3,5}) = 3.0, ⁵J(H_{2,6}-H_{3,5}) = 1.2, H_{3,5} 8.561dd, ³J(H_{3,5}-H_{2,6}) = 3.0, ⁵J(H_{3,5}-H_{2,6}) = 1.2. ¹H RMN dans CD₂Cl₂ 2-pic 2-Me 3.094s, H₃ 7.374d, ³J(H₃-H₄) = 8.1, H₄ 7.761ddd, ³J(H₄-H₃) = 8.1, ³J(H₄-H₅) = 8.1, ⁴J(H₄-H₆) = 1.5, H₅ 7.285dd, ³J(H₅-H₄) = 8.1, ³J(H₅-H₆) = 5.7, H₆ 9.002dd, ³J(H₆-H₅) = 5.7, ⁴J(H₆-H₄) = 1.5, pz H_{2,6} 8.758dd, ³J(H_{2,6}-H_{3,5}) = 3.0, ⁵J(H_{2,6}-H_{3,5}) = 1.5, H_{3,5} 8.564dd, ³J(H_{3,5}-H_{2,6}) = 3.0, ⁵J(H_{3,5}-H_{2,6}) = 1.5.

cis-Pt(3-pic)(pz)Cl₂ : Rend. = 28%. Déc. 196-296°C. IR ν (C-H) aromatique 3115f, 3099f, 3085f, 3054f, 3045tf, 3026tf, 2999tf, 3-pic ν_{as} (CH₃) 2983tf, ν_s (CH₃) 2924tf, δ_{as} (CH₃) 1458tf, 1446tf, δ_s (CH₃) 1383f, ρ (CH₃) 1045tf, (8a) 1605f, (8b) 1580f, (19a) 1477f, (19b) 1437tf, (13) 1247f, (9a) 1192f, (15) 371f, (12) 1032tf, (18b) 1114f, (1) 1045f, (17a) 996tf, (10a) 900f, (10b) 814F, (11) 502tf, (4) 701m, (16b) 670tf, (16a) 427f, autres bandes 1220f, 1209f, 1192f, 1132tf, 957f, 741tf, 502f, 427f, 371tf. ¹H RMN 3-pic H2 8.611s, 3-Me 2.354s, H4 7.656d, ³J(H4-H5) = 7.5, H6 8.471d, ³J(H6-H5) = 7.5, pz H2,6 8.718dd, ³J(H2,6-H3,5) = 3.3, ⁵J(H2,6-H3,5) = 1.5, H3,5 8.590dd, ³J(H3,5-H2,6) = 3.3, ⁵J(H3,5-H2,6) = 1.5.

cis-Pt(2,3-lut)(pz)Cl₂ : Rend. = 61%. Déc. 190-275°C. IR ν (C-H) aromatique 3114ép, 3103f, 3089f, 3081f, 3056f, 3026f, 3003tf, 2,3-lut ν_{as} (CH₃) 2986f, 2954tf, ν_s (CH₃) 2919f, δ_{as} (CH₃) 1457m, δ_s (CH₃) 1390f, ρ (CH₃) 979ép, (8a) 1592m, (19a) 1469ép, (10b) 810F, 798F, (4) 717m, (11) 525f, 518ép, autres bandes 1275f, 1244f, 1231f, 1225f, 1191f, 1139f, 1085f, 1028ép, 992f, 765, 740f, 449f, 443ép. ¹H RMN 2,3-lut 2-Me 3.208s, 3-Me 2.327s, H4 7.561dd, ³J(H4-H5) = 7.2, ⁴J(H4-H6) = 0.9, H5 7.192dd, ³J(H5-H4) = 7.2, ³J(H5-H6) = 5.7, H6 9.007dd, ³J(H6-H5) = 5.7, ⁴J(H6-H4) = 0.9, pz H2,6 8.759dd, ³J(H2,6-H3,5) = 3.3, ⁵J(H2,6-H3,5) = 1.2, H3,5 8.554dd, ³J(H3,5-H2,6) = 3.3, ⁵J(H3,5-H2,6) = 1.2, ¹³C RMN 2,3-lut 2-Me 24.23, C2 159.88, 3-Me 20.14, C3 135.92, C4 139.70, C5 124.06, C6 150.87, pz C2,6 146.54, C3,5 147.91.

cis-Pt(2,4-lut)(pz)Cl₂ : Rend. = 47%. Changement de couleur à 120 et 190°C, déc. 295°C. IR ν (C-H) aromatique 3122ép, 3112ép, 3104f, 3055f, 3036f, 3024f, 3007ép, 2997tf, 2,4-lut ν_{as} (CH₃) 2981f, 2972f, 2953f. ν_s (CH₃) 2918f, δ_{as} (CH₃) 1458m, δ_s (CH₃) 1372ép, ρ (CH₃) 979f, (8a) 1627TF, 1616 ép, (8b) 1581ép, (19a) 1490f, (19b) 1428f, (10b) 845m, 838ép, (4) 722tf, (11) 545f, (10a) 458m, 443f, autres bandes 1559f, 1498f, 1303f, 1277f, 1239f, 1223f, 1081tf, 1047f, 1037f, 932f, 890f, 885tf, 753f, 739f, 562f, 375tf, 311f. ¹H RMN 2,4-lut 2-Me 3.041s, H3 7.132d, ⁴J(H3-H5) = 1.8, 4-Me 2.378s, H5 7.097dd, ⁴J(H5-H3) = 1.8, ³J(H5-H6) = 6.0, H6 9.016d, ³J(H6-H5) = 6.0, pz H2,6 8.765dd, ³J(H2,6-H3,5) = 3.0, ⁵J(H2,6-H3,5) = 1.4, H3,5 8.549dd, ³J(H3,5-H2,6) = 3.0, ⁵J(H3,5-H2,6) = 1.4. ¹³C RMN 2,4-lut 2-Me 26.24, C2 160.25, C3 127.90, 4-Me 20.92, C4 151.28, C5 125.26, C6 152.64, pz C2,6 146.53, C3,5 147.89.

cis-Pt(2,5-lut)(pz)Cl₂ : Rend. = 31%. Changement de couleur à 130 et à 188, déc. 175-300°C. IR ν (C–H) aromatique 3115f, 3100f, 3083f, 3051f, 3037ép, 3025f, 2999ép, 2,5-lut ($\nu_{as}(\text{CH}_3)$) 2984f, 2964ép $\nu_s(\text{CH}_3)$ 2925f, $\delta_{as}(\text{CH}_3)$ 1452f, $\delta_s(\text{CH}_3)$ 1380m, $\rho(\text{CH}_3)$ 1047f, 984f, (8a) 1617m, (8b) 1576m, (19a) 1501TF, (10b) 829m, (4) 719f, (11) 514m, (10a) 454f, autres bandes 1300f, 1246f, 1222f, 1145f, 967f, 912tf, 896f, 856f, 742f, 676tf, 667tf. ¹H RMN 2,5-lut 2-Me 3.061s, H3 7.212d, ³J(H3–H4) = 8.1, H4 7.501dd, ³J(H4–H3) = 8.1, ⁴J(H4–H6) = 1.6, 5-Me 2.339s, H6 8.935d, ⁴J(H6–H4) = 1.6, pz H2,6 8.750dd, ³J(H2,6–H3,5) = 3.3, ⁵J(H2,6–H3,5) = 1.2, H3,5 8.561dd, ³J(H3,5–H2,6) = 3.3, ⁵J(H3,5–H2,6) = 1.2. ¹³C RMN 2,5-lut 2-Me 26.00, C2 158.19, C3 126.56, C4 139.84, 5-Me 17.97, C5 134.31, C6 153.09, pz C2,6 146.53, C3,5 147.92.

cis-Pt(3,4-lut)(pz)Cl₂ : Rend. 45%. Changement de couleur à 110°C, déc. 270°C. IR ν (C–H) aromatique 3117f, 3097f, 3083f, 3075ép, 3053f, 3035f, 3021tf, 3000tf, 3,4-lut ($\nu_{as}(\text{CH}_3)$) 2977f, 2963f. $\nu_s(\text{CH}_3)$ 2925f, $\delta_{as}(\text{CH}_3)$ 1450f, $\delta_s(\text{CH}_3)$ 1386m, $\rho(\text{CH}_3)$ 1024m, 1001tf, 911tf, (8a) 1616m, (8b) 1560tf, (19a) 1494m, (10b) 838m, 829m, (4) 719f, 713f, (11) 550f, (10a) 433f, 428f, autres bandes 1260m, 1250ép, 1242ép, 1222f, 1206f, 1169f, 1090f, 896f, 887f, 740f, 735f. ¹H RMN 3,4-lut H2 8.539s, 3,4-lut 3-Me 2.213s, 4-Me 2.281s, H5 7.077d, ³J(H5–H6) = 6.0, H6 8.474d, ³J(H6–H5) = 6.0, pz H2,6 8.887dd, ³J(H2,6–H3,5) = 3.3, ⁵J(H2,6–H3,5) = 1.3, H3,5 8.565dd, ³J(H3,5–H2,6) = 3.3, ⁵J(H3,5–H2,6) = 1.3. ¹³C RMN 3,4-lut C2 151.99, 3-Me 16.65, C3 136.23, 4-Me 19.30, C4 150.43, C5 127.34, C6 149.82, pz C2,6 147.02, C3,5 147.90.

cis-Pt(3,5-lut)(pz)Cl₂ : Rend. = 44%. Changement de couleur à 205°C, déc. 275°C. IR ν (C–H) aromatique 3111f, 3091f, 3076m, 3048m, 3021f, 3011ép, 2997f, 3,5-lut ($\nu_{as}(\text{CH}_3)$) 2982f, 2964f. $\nu_s(\text{CH}_3)$ 2921f, $\delta_{as}(\text{CH}_3)$ 1449m, $\delta_s(\text{CH}_3)$ 1385m, $\rho(\text{CH}_3)$ 1048f, (8a) 1598m, (10b) 867F, (4) 699TF, (11) 506f, 500ép, (10a) 430f, autres bandes 1324f, 1283f, 1251m, 1217f, 1208f, 1036ép, 986f, 946f, 914tf, 901tf, 741f, 537tf, 365ép. ¹H RMN dans CDCl₃ 3,5-lut H2,6 8.381s, 3,5-Me 2.284s, H4 7.429s, pz H2,6 8.763dd, ³J(H2,6–H3,5) = 3.0, ⁵J(H2,6–H3,5) = 0.9, H3,5 8.579dd, ³J(H3,5–H2,6) = 3.0, ⁵J(H3,5–H2,6) = 0.9. ¹H RMN dans CD₂Cl₂ 3,5-lut H2,6 8.353s, 3,5-Me 2.293s, H4 7.475s, pz H2,6 8.691dd, ³J(H2,6–H3,5) = 3.3, ⁵J(H2,6–H3,5) = 1.3, H3,5 8.561dd, ³J(H3,5–H2,6) = 3.3, ⁵J(H3,5–H2,6) = 1.3. ¹³C

RMN dans CD_2Cl_2 3,5-lut C2,6 152.27, 3,5-Me 18.35, C3,5 137.10, C4 141.14, pz C2,6 147.07, C3,5 148.32.

cis-Pt(2,3,5-col)(pz)Cl₂ : Rend. = 14%, Changement de couleur à 170-200°C, déc. 260°C. IR $\nu(\text{C-H})$ aromatique 3113f, 3095f, 3081f, 3071f, 3051f, 3024f, 2998tf, 2,3,5-col $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 2981f, 2953tf, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 2924f, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 1458f, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 1381f, 1370tf, $\rho(\text{CH}_3)$ 1043tf, 1004f, (8a) 1613f, (19a) 1474fm, (10b) 885f, (4) 716m, (11) 534f, autres bandes 1293tf, 1254f, 1227f, 1220f, 897f, 789f, 742f, 505f, 329ép, 322f. ¹H RMN 2,3,5-col 2-Me 3.148s, 3-Me 2.286s, H4 7.365s, 5-Me 2.278s, H6 caché par le signal de H2,6 de la pyrazine, pz H2,6 8.752d, ³J(H2,6-H3,5) = 3.9, H3,5 8.554d, ³J(H3,5-H2,6) = 3.9. ¹³C RMN 2,3,5-col 2-Me 23.66, C2 156.82, 3-Me 19.96, C3 135.19, C4 140.86, 5-Me 17.79, C5 134.08, C6 150.35, pz C2,6 146.50, C3,5 147.85.

2.3.2 *trans*-Pt(Ypy)(pz)Cl₂ (Ypy = 2-pic, 2,3-lut, 2,4-lut, 2,5-lut, 3,4-lut, 3,5-lut et 2,3,5-col)

Ces complexes sont préparés par réaction d'isomérisation dans le chloroforme à 40 °C, partant de leurs analogues de géométrie *cis*. La réaction dure quelques semaines et le produit est toujours accompagné du dimère à pont pyrazine de formule *trans,trans*-Cl₂(Ypy)Pt(μ-pz)Pt(Ypy)Cl₂.

trans-Pt(2-pic)(pz)Cl₂ : ¹H RMN dans CDCl₃ 2-pic 2-Me 3.247s, H3 7.300d, ³J(H3-H4) = 7.5, H4 7.648ddd, ³J(H4-H3) = 7.5, ³J(H4-H5) = 7.5, ⁴J(H4-H6) = 1.6, H5 7.177dd, ³J(H5-H4) = 7.5, ³J(H5-H6) = 5.7, H6 8.819dd, ³J(H6-H5) = 5.7, ⁴J(H6-H4) = 1.6, pz H2,6 8.995dd, ³J(H2,6-H3,5) = 3.0, ⁵J(H2,6-H3,5) = 1.2, H3,5 8.589dd, ³J(H3,5-H2,6) = 3.0, ⁵J(H3,5-H2,6) = 1.2. ¹H RMN dans CD₂Cl₂ 2-pic 2-Me 3.231s, H3 7.341d, ³J(H3-H4) = 7.8, H4 7.697ddd, ³J(H4-H3) = 7.8, ³J(H4-H5) = 7.8, ⁴J(H4-H6) = 1.5, H5 7.212dd, ³J(H5-H4) = 7.8, ³J(H5-H6) = 5.7, H6 8.813dd, ³J(H6-H5) = 5.7, ⁴J(H6-H4) = 1.5, pz H2,6 8.987dd, ³J(H2,6-H3,5) = 3.0, ⁵J(H2,6-H3,5) = 1.5, H3,5 8.605dd, ³J(H3,5-H2,6) = 3.0, ⁵J(H3,5-H2,6) = 1.5.

trans-Pt(2,3-lut)(pz)Cl₂ : ¹H RMN 2,3-lut 2-Me 3.279s, 3-Me 2.337s, H4 7.495d, ³J(H4-H5) = 7.8, H5 7.087dd, ³J(H5-H4) = 7.8, ³J(H5-H6) = 5.7, H6 8.701d, ³J(H6-H5) = 5.7, pz H2,6

9.004dd, $^3J(\text{H2,6-H3,5}) = 3.3$, $^5J(\text{H2,6-H3,5}) = 1.2$, H3,5 8.585dd, $^3J(\text{H3,5-H2,6}) = 3.3$, $^5J(\text{H3,5-H2,6}) = 1.2$.

trans-Pt(2,4-lut)(pz)Cl₂ : ^1H RMN 2,4-lut 2-Me 3.174s, H3 7.110s, 4-Me 2.391s, H5 6.985d, $^3J(\text{H5-H6}) = 6.0$, H6 8.625d, $^3J(\text{H6-H5}) = 6.0$, pz H2,6 8.991dd, $^3J(\text{H2,6-H3,5}) = 3.3$, $^5J(\text{H2,6-H3,5}) = 1.2$, H3,5 8.574dd, $^3J(\text{H3,5-H2,6}) = 3.3$, $^5J(\text{H3,5-H2,6}) = 1.2$.

trans-Pt(2,5-lut)(pz)Cl₂ : ^1H RMN 2,5-lut 2-Me 3.186s, H3 7.170d, $^3J(\text{H3-H4}) = 7.8$, H4 7.438dd, $^3J(\text{H4-H3}) = 7.8$, $^4J(\text{H4-H6}) = 1.8$, 5-Me 2.320s, H6 8.653d, $^4J(\text{H6-H4}) = 1.8$, pz H2,6 8.992dd, $^3J(\text{H2,6-H3,5}) = 3.0$, $^5J(\text{H2,6-H3,5}) = 1.5$, H3,5 8.588dd, $^3J(\text{H3,5-H2,6}) = 3.0$, $^5J(\text{H3,5-H2,6}) = 1.5$.

trans-Pt(3,4-lut)(pz)Cl₂ : ^1H RMN 3,4-lut H2 8.506s, 3-Me 2.252s, 4-Me 2.318s, H5 7.066d, $^3J(\text{H5-H6}) = 6.0$, H6 8.473, $^3J(\text{H5-H6}) = 6.0$, pz H2,6 8.952dd, $^3J(\text{H2,6-H3,5}) = 3.0$, $^5J(\text{H2,6-H3,5}) = 1.8$, H3,5 8.579dd, $^3J(\text{H3,5-H2,6}) = 3.0$, $^5J(\text{H3,5-H2,6}) = 1.8$.

trans-Pt(3,5-lut)(pz)Cl₂ : ^1H RMN dans CDCl₃ 3,5-lut H2,6 8.433s, 3,5-Me 2.317s, H4 7.381s, pz H2,6 8.945dd, $^3J(\text{H2,6-H3,5}) = 3.0$, $^5J(\text{H2,6-H3,5}) = 1.5$, H3,5 8.587dd, $^3J(\text{H3,5-H2,6}) = 3.0$, $^5J(\text{H3,5-H2,6}) = 1.5$.

trans-Pt(2,3,5-col)(pz)Cl₂ : ^1H RMN 2,3,5-col 2-Me 3.220s, 3-Me 2.286s, H4 7.300s, 5-Me 2.280s, H6 8.539s, pz H2,6 9.000dd, $^3J(\text{H2,6-H3,5}) = 3.0$, $^5J(\text{H2,6-H3,5}) = 1.5$, H3,5 8.582dd, $^3J(\text{H3,5-H2,6}) = 3.0$, $^5J(\text{H3,5-H2,6}) = 1.5$.

2.3.3 *trans*-Pt(Ypy)(pz)Cl₂ (Ypy = 2,6-lut, 2,3,6-col et 2,4,6-col)

Le sel de potassium K[Pt(Ypy)Cl₃] (0.1 mmol) est d'abord dissous dans 0.5 mL d'une solution de NaCl (0.1 M) puis ajouté goutte à goutte (une goutte toutes les cinq secondes) à la pyrazine (0.20 mmol) préalablement dissoute dans 4 gouttes de la même solution. La réaction dure 2 h sous agitation. Le mélange réactionnel est ensuite filtré. Le résidu, jaune vif, est lavé à l'eau, séché, lavé à l'éther et séché à l'air puis dans un dessiccateur sous vide.

trans-Pt(2,6-lut)(pz)Cl₂ : Rend. = 40%. Changement de couleur à 200°C, déc. >300°C. IR $\nu(\text{C-H})$ aromatique 3116ép, 3102ép, 3084f, 3051f, 3035f, 3011f, 2,6-lut $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 2979f, 2955ép, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 2916tf, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 1459m, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 1383m, $\rho(\text{CH}_3)$ 1031f, (8a) 1610m, (8b)

1568f, (19a) 1475TF, (19b) 1428F, (10b) 800m, 785m, (4) 729f, autres bandes 1502f, 1253ép, 1223f, 1176ép, 1167m, 1122ép, 1093tf, 1047ép, 995f, 891tf, 739f, 535f, 525ép, 472f, 456f, 390f. ^1H RMN 2,6-lut 2,6-Me 3.386s, H3,5 7.128d, $^3\text{J}(\text{H3,5-H4}) = 7.5$, H4 7.525t, $^3\text{J}(\text{H4-H3,5}) = 7.5$, pz H2,6 9.016dd, $^3\text{J}(\text{H2,6-H3,5}) = 3.3$, $^5\text{J}(\text{H2,6-H3,5}) = 1.1$, H3,5 8.584dd, $^3\text{J}(\text{H3,5-H2,6}) = 3.3$, $^5\text{J}(\text{H3,5-H2,6}) = 1.1$. ^{13}C RMN 2,6-lut 2,6-Me 27.45, C2,6 161.28, C3,5 123.26, C4 138.78, pz C2,6 147.42, C3,5 146.79.

trans-Pt(2,3,6-col)(pz)Cl₂ : Rend. = 19%. Changement de couleur à 180°C, déc. 290°C. IR $\nu(\text{C-H})$ aromatique 3118ép, 3108ép, 3099f, 3077f, 3052f, 3026f, 2,3,6-col (83) $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 2982f, 2953tf, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 2915f, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 1458m, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 1387f, 1378ép, 1363ép, $\rho(\text{CH}_3)$ 1016f, 993ép, (8a) 1605f, (8b) 1583f, (19a) 1474F, (10b) 829m, (4) 729tf, autres bandes 1252f, 1223f, 1185f, 1035ép, 935f, 898f, 741tf, 564f, 475f, 330f, 317ép. ^1H RMN 2,3,6-col 2-Me 3.378s, 3-Me 2.296s, H4 7.372d, $^3\text{J}(\text{H4-H5}) = 8.1$, H5 7.024d, $^3\text{J}(\text{H5-H4}) = 8.1$, 6-Me 3.453s, pz H2,6 9.030dd, $^3\text{J}(\text{H2,6-H3,5}) = 3.3$, $^5\text{J}(\text{H2,6-H3,5}) = 1.1$, H3,5 8.584dd, $^3\text{J}(\text{H3,5-H2,6}) = 3.3$, $^5\text{J}(\text{H3,5-H2,6}) = 1.1$. ^{13}C RMN 2,3,6-col 2-Me 24.81, C2 159.75, 3-Me 19.75, C3 131.42, C4 140.17, C5 123.27, 6-Me 27.09, C6 158.51, pz C2,6 147.50, C3,5 146.78.

trans-Pt(2,4,6-col)(pz)Cl₂ : Rend. = 27%. Changement de couleur à 170°C, déc. 295°C. IR $\nu(\text{C-H})$ aromatique 3117ép, 3106ép, 3102f, 3093f, 3053ép, 3024f, 2,4,6-col (83) $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 2984f, 2979f, 2959f. $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 2916f, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 1372m, $\rho(\text{CH}_3)$ 1033f, (8a) 1628F, (8b) 1570ép, (19a) 1464m, (19b) 1428ép, (10b) 848m, (4) 726f, autres bandes 1560f, 1321f, 1247f, 1227ép, 1220f, 1172ép, 1049ép, 897f, 885ép, 741tf, 547f, 498f, 333ép, 326m. ^1H RMN 2,4,6-col 2,6-Me 3.322s, H3,5 6.952s, 4-Me 2.344s, pz H2,6 9.019dd, $^3\text{J}(\text{H2,6-H3,5}) = 3.3$, $^5\text{J}(\text{H2,6-H3,5}) = 1.2$, H3,5 8.576dd, $^3\text{J}(\text{H3,5-H2,6}) = 3.3$, $^5\text{J}(\text{H3,5-H2,6}) = 1.2$, ^{13}C RMN 2,4,6-col 2,6-Me 27.16, C2,6 160.35, C3,5 124.33, 4-Me 20.56, C4 150.84, pz C2,6 147.46, C3,5 146.77.

2.3.4 Cl₂(Ypy)Pt(μ -pz)Pt(Ypy)Cl₂ (Ypy = 2-pic, 2,3-lut, 2,4-lut, 2,5-lut, 3,4-lut, 3,5-lut et 2,3,5-col)

K[Pt(Ypy)Cl₃] et la pyrazine, pris dans les proportions correspondant à la stoechiométrie 2 : 1 (1 mmol de sel de platine pour 0.5 de pyrazine), ont été dissous préalablement dans une

solution de NaCl 0.1 M (1mL pour le sel de platine et trois gouttes pour la pyrazine) puis mélangés sous agitation durant deux jours. Le produit de la réaction est mis sous reflux dans le dichlorométhane pendant quelques jours, puis filtré pour éliminer la partie décomposée. Le filtrat est ensuite évaporé à sec. Le résidu qui en résulte est lavé à l'éther et séché sous vide. Les dimères sont jaunes, ils peuvent aussi être préparés en chauffant les monomères de géométrie *cis* correspondants à 220°C. Pour Ypy=py, 2-pic et 3-pic, le produit du chauffage est trop peu soluble dans les solvants ordinaires pour être caractérisé.

$\text{Cl}_2(2\text{-pic})\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{Pt}(2\text{-pic})\text{Cl}_2$: Rend. = 41%. Déc. 185-210°C. ^1H RMN 2-pic 2-Me 3.214s, H3 7.309d, $^3\text{J}(\text{H3-H4}) = 7.5$, H4 7.648ddd, $^3\text{J}(\text{H4-H3}) = 7.5$, $^3\text{J}(\text{H4-H5}) = 7.5$, $^4\text{J}(\text{H4-H6}) = 1.5$, H5 7.186dd, $^3\text{J}(\text{H5-H4}) = 7.5$, $^3\text{J}(\text{H5-H6}) = 6.0$, H6 8.775dd, $^3\text{J}(\text{H6-H5}) = 6.0$, $^4\text{J}(\text{H6-H4}) = 1.5$, pz 9.089.

$\text{Cl}_2(2,3\text{-lut})\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{Pt}(2,3\text{-lut})\text{Cl}_2$: Rend. 41%. Déc. 155-175°C. $\nu(\text{C-H})$ aromatique 3113tf, 3105tf, 3089tf, 3046tf, 2,3-lut $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 2960f, 2950f, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 2924f, 2919f, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 1452TF, $\rho(\text{CH}_3)$ 974f, 945f, (8a) 1598f, (19a) 1463TF, (10b) 801m, (4) 720m, (11) 536f, autres bandes 1359ép, 1305tf, 1274tf, 1261tf, 1245tf, 1231tf, 1194tf, 1183tf, 1139f, 1106tf, 1088ép, 1082tf, 1029tf, 993tf, 858tf. ^1H RMN 2,3-lut 2-Me 3.244s, 3-Me 2.340s, H4 7.507d, $^3\text{J}(\text{H4-H5}) = 7.8$, H5 7.094dd, $^3\text{J}(\text{H5-H4}) = 7.8$, $^3\text{J}(\text{H5-H6}) = 4.8$, H6 8.660d, $^3\text{J}(\text{H6-H5}) = 4.8$, pz 9.092s. ^{13}C RMN 2,3-lut 2-Me 24.40, C2 160.08, 3-Me 20.00, C4 139.42, C5 122.70, C6 150.88, pz 149.28.

$\text{Cl}_2(2,4\text{-lut})\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{Pt}(2,4\text{-lut})\text{Cl}_2$: Rend. 69%. Déc. 175-210°C. IR $\nu(\text{C-H})$ aromatique 3114tf, 3098tf, 3084f, 3035f, 3024tf, 3009tf, 2,4-lut $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 2954m, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 2920F, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 1463TF, 1454ép, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 1377F, $\rho(\text{CH}_3)$ 1021f, (8a) 1625TF, (19a) 1491f, (10b) 842TF, (11) 549f, autres bandes 2850F, 1741m, 1730 ép, 1712ép, 1554tf, 1308tf, 1275f, 1240m, 1053ép, 1045ép, 1036f, 993tf, 892f, 752tf, 720m, 668tf, 313f. ^1H RMN 2,4-lut 2-Me 3.141s, H3 7.111d, $^4\text{J}(\text{H3-H5}) = 1.6$, 4-Me 2.397s, H5 6.986dd, $^4\text{J}(\text{H5-H3}) = 1.6$, $^3\text{J}(\text{H5-H6}) = 6.0$, H6 8.577d, $^3\text{J}(\text{H6-H5}) = 6.0$, pz 9.070. ^{13}C RMN 2,4-lut 2-Me 26.44, C3 127.33, 4-Me 20.85, C4 150.83, C5 123.87, C6 152.52, pz 149.21.

$\text{Cl}_2(2,5\text{-lut})\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{Pt}(2,5\text{-lut})\text{Cl}_2$: Rend. = 33%. Déc. 255°C. IR $\nu(\text{C-H})$ aromatique 3117f, 3050f, 2,5-lut $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 2978ép, 2959f, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 2922m, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 1455f, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 1382m,

$\rho(\text{CH}_3)$ 1041ép, 986f, (8a) 1619f, (8b) 1578f, 1573f, (19a) 1502TF, (10b) 827ép, (4) 718f, (11) 508f, autres bandes 2850f, 1469f, 1300f, 1261f, 1249ép, 1220tf, 1145m. ^1H RMN 2,5-lut 2-Me 3.151s, H3 7.180d, $^3\text{J}(^1\text{H}_3-^1\text{H}_4) = 7.8$, H4 7.449d, $^3\text{J}(^1\text{H}_4-^1\text{H}_3) = 7.8$, 5-Me 2.318s, H6 8.604s, pz 9.080s. ^{13}C RMN 2,5-lut 2-Me 26.16, C2 158.38, C3 125.94, C4 139.53, 5-Me 17.87, C5 132.83, C6 153.10, pz 149.21.

$\text{Cl}_2(3,4\text{-lut})\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{Pt}(3,4\text{-lut})\text{Cl}_2$: Rend. = 70%. Déc. 240-265°C. ^1H RMN 3,4-lut H2 8.447s, 3-Me 2.239s, 4-Me 2.313s, H5 7.074d, $^3\text{J}(^1\text{H}_5-^1\text{H}_6) = 6.0$, H6 8.418d, $^3\text{J}(^1\text{H}_6-^1\text{H}_5) = 6.0$, pz 9.036.

$\text{Cl}_2(3,5\text{-lut})\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{Pt}(3,5\text{-lut})\text{Cl}_2$: Rend. = 74%. Déc. 255-275°C. IR $\nu(\text{C-H})$ aromatique 3117ép, 3094f, 3075ép, 3043f, 3023f, 3,5-lut $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 2960m, 2951m, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 2919F, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 1464TF ou 1457TF, (8a) 1598m, (8b) 1575f, 1573f, (19a) 1564TF ou 1457TF, (10b) 866F, (11) 501f, autres bandes 2876f, 2866f, 2850f, 1717f, 1650f, 1558tf, 1506tf, 1394f, 1361ép, 1260m, 1157F, 914f, 694F, 669f, 647tf, 563f, 542f. ^1H RMN dans CDCl_3 3,5-lut H2,6 8.390s, 3,5-Me 2.311s, H4 7.386s, pz 9.032. ^{13}C RMN 3,5-lut C2,6 150.73, 3,5-Me 18.18, C3,5 135.20, C4 140.55, pz 149.42.

$\text{Cl}_2(2,3,5\text{-col})\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{Pt}(2,3,5\text{-col})\text{Cl}_2$: Rend. = 20%. Déc. 245°C. IR $\nu(\text{C-H})$ aromatique 3123ép, 3116f, 3111f, 3101f, 3095f, 3042tf, 3026tf, 3021tf, 2,3,5-col $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 2953f, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 2922f, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 1459m, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 1388f, $\rho(\text{CH}_3)$ 1043f, 1010f, (8a) 1617m, (19a) 1472ép, (10b) 874m, (4) 716m, (11) 533f, autres bandes 1481F, 1258f, 1240f, 1150f, 969f, 954f, 751tf, 739tf, 542f, 500f, 337ép. ^1H RMN 2,3,5-col 2-Me 3.182s, 3-Me 2.287s, H4 7.310s, 5-Me 2.280s, H6 8.488s, pz 9.084. ^{13}C RMN 2,3,5-col 2-Me 23.83, C2 157.00, 3-Me 19.82, C3 134.37, C4 140.61, 5-Me 17.71, C5 132.71, C6 150.52, pz 149.25.

2.3.5 $\text{Cl}_2(2,6\text{-lut})\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{Pt}(2,6\text{-lut})\text{Cl}_2$

$\text{K}[\text{Pt}(2,6\text{-lut})\text{Cl}_3]$ (0.11 mmol, 0.0493 g) est dissous dans 1 mL de NaCl 0.1 M. La pyrazine (0.5 mmol, soit 0.0040 g) est dissoute dans trois gouttes de la même solution et ajoutée à la solution de sel de platine. Le mélange réactionnel est agité pendant cinq jours. Le précipité est filtré, lavé à l'eau, séché, lavé à l'éther puis au dichlorométhane et séché sous vide. Rend. = 42%. Jaune pâle. Déc. 235°C. IR $\nu(\text{C-H})$ aromatique 3118ép, 3100ép, 3084m, 3050f,

3034f, 3010f, 2,6-lut $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 2978f, 2953ép, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 2924ép, 2917tf, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 1458m, 1452ép, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 1372m, $\rho(\text{CH}_3)$ 1030f, (8a) 1611m, (8b) 1570f, (19a) 1475TF, (19b) 1429F, (10b) 800m, 787ép, (4) 728f, autres bandes 1586f, 1576tf, 1560tf, 1539 tf, 1521tf, 1372m, 1255tf, 1223tf, 1176m, 1122tf, 1093tf, 1047ép, 993tf, 916f, 891tf, 737tf, 668tf. ^1H RMN 2,6-lut 2,6-Me 3.355s, H3,5 7.141d, $^3\text{J}(\text{H}3,5-\text{H}4) = 8.1$, H4 7.547t, $^3\text{J}(\text{H}4-\text{H}3,5) = 8.1$, pz 9.115s.

2.3.6 $\text{Cl}_2(2,3,6\text{-col})\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{Pt}(2,3,6\text{-col})\text{Cl}_2$

$\text{K}[\text{Pt}(2,3,6\text{-col})\text{Cl}_3]$ (0.11 mmol, soit 0.0506 g) est dissous dans 1 mL de NaCl 0.1 M. La pyrazine (0.05 mmol, soit 0.0040 g) est dissoute dans trois gouttes de la même solution, elle est ajoutée par la suite à la solution de sel de platine. Le mélange est agité pendant cinq jours. Le précipité est filtré, lavé à l'eau, séché, lavé à l'éther puis séché à l'air. Le solide obtenu est dissous dans le dichlorométhane puis filtré. Le dichlorométhane est ensuite évaporé. Le résidu est lavé à l'éther et séché sous vide. Jaune vif. Rend. = 10%. Déc. 280°C. IR $\nu(\text{C-H})$ aromatique 3123ép, 3110f, 3096ép, 3087ép, 3072ép, 3046tf, 3021tf, 2,3,6-col $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 2976ép, 2956f, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 2919m, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 1444m, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 1387m, 1375m, 1365ép, $\rho(\text{CH}_3)$ 1025f, 997f, (8a) 1607m, (8b) 1585f, (19a) 1475F, (10b) 823F, autres bandes 2852f, 1575ép, 1459ép, 1223f, 1187ép, 1153f, 1033ép, 938tf, 783tf, 757f, 747f, 740tf, 668f, 566f, 490tf. ^1H RMN 2,3,6-col 2-Me 3.337s, 3-Me 2.296s, H4 7.384d, $^3\text{J}(\text{H}4-\text{H}5) = 7.8$, H5 7.027d, $^3\text{J}(\text{H}5-\text{H}4) = 7.8$, 6-Me 3.408s, pz 9.116s. ^{13}C RMN 2,3,6-col 2-Me 24.85, C2 159.73, 3-Me 19.74, C3 131.55, C4 140.36, C5 123.37, 6-Me 27.09, C6 158.48, pz 149.09.

2.3.7 $\text{Cl}_2(2,4,6\text{-col})\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{Pt}(2,4,6\text{-col})\text{Cl}_2$

$\text{K}[\text{Pt}(2,4,6\text{-col})\text{Cl}_3]$ (0.11 mmol, soit 0.0506 g) est dissous dans 1 mL de NaCl 0.1 M. La pyrazine (0.05 mmol, soit 0.0040 g) dissoute dans trois gouttes de la même solution, est ajoutée à la solution de sel de platine. Le mélange est agité pendant cinq jours. Le précipité est filtré, lavé à l'eau, séché, lavé à l'éther puis séché à l'air puis sous vide. Jaune vif. Rend. = 21%. Déc. 145-155°C. IR $\nu(\text{C-H})$ aromatique 3123ép, 3111tf, 3097tf, 3086f, 3036f, 3020f, 3007tf, 2,4,6-col $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 2981f, 2964tf, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 2921f, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 1385f, 1369m, $\rho(\text{CH}_3)$ 1035f, 1028f, (8a) 1629TF, 1618ép, (8b) 1576f, (19a) 1466F, (10b) 856m, (4) 725f, autres bandes 2851tf, 1561f, 1248tf, 1222tf, 1131tf, 1113f, 1075tf, 895f, 753f, 548f, 328m. ^1H RMN

2,4,6-col 2,6-Me 3.283s, H3,5 6.953s, 4-Me 2.350s, pz 9.096. ^{13}C RMN 2,4,6-col 2,6-Me 27.16, C2,6 160.35, C3,5 124.42, 4-Me 20.58, C4 151.09, pz 149.03.

2.3.8 $\text{K}_2[\text{Cl}_3\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{PtCl}_3]$

La préparation de ce complexe a été faite selon la méthode publiée pour la synthèse de son analogue à pont pyrimidine (76). Le complexe $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ (1 mmol) et la pyrazine dans le rapport molaire 2 : 1 ont été dissous séparément dans un minimum d'eau (8 mL et 1 mL respectivement pour le sel de platine et la pyrazine). Ces deux solutions ont été mélangées et le mélange a été agité durant 24 h à la température de la pièce. Le mélange réactionnel a été filtré pour éliminer $\text{Pt}(\text{pz})_2\text{Cl}_2$. Le filtrat a été évaporé à sec, et le résidu a été dissous dans l'acétone. La solution a été filtrée pour éliminer KCl et $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ résiduel. Après évaporation de l'acétone, $\text{K}_2[\text{Cl}_3\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{PtCl}_3]$ a été lavé à l'éther et séché sous vide. Jaune vif. Rend. = 12%. Changement de couleur à 210°C, déc. 295°C. $\nu(\text{C-H})$ aromatique (65) 3126tf, 3112ép, 3102f, 3087f, 3080f, 3068f, 3040f, 3019f, 3000tf, autres bandes 1710f, 1469f, 1401f, 1261tf, 1224f, 1109f, 1090tf, 883f, 690tf, 530ép, 321ép, 315ép, 308ép. ^1H RMN dans D_2O 8.826. ^{13}C RMN 150.98.

2.4 Synthèse des complexes contenant la pyrimidine

L'attribution des bandes en spectroscopie infrarouge a été faite d'après les travaux publiés sur la pyrimidine libre (84-86).

2.4.1 *cis*- $\text{Pt}(\text{Ypy})(\text{pm})\text{Cl}_2$ (Ypy = py, 2-pic, 3-pic, 2,3-lut, 2,4-lut, 2,5-lut, 3,4-lut, 3,5-lut et 2,3,5-col).

Pour la préparation de ces complexes, le sel de potassium, $\text{K}[\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_3]$ (0.1 mmol), est d'abord dissous dans un minimum d'une solution de NaCl 0.1 M (0.5mL) puis ajouté goutte à goutte (une goutte toutes les cinq secondes) à la pm (0.11 mmol) préalablement dissoute dans quelques gouttes de la même solution. La réaction dure 2 h. Le mélange réactionnel est ensuite filtré. Le résidu est lavé à l'eau, séché, lavé à l'éther et séché à l'air puis dans un dessiccateur sous vide. Les composés sont jaune pâle.

cis- $\text{Pt}(\text{py})(\text{pm})\text{Cl}_2$: Rend. = 42%. Déc. 259-275°C. IR $\nu(\text{C-H})$ aromatique 3104ép, 3093f, 3085f, 3070tf, 3041f, 3026f, 3002tf, py (79) (8a) 1606m, (19a) 1481f (19b) 1449f, (9a)

1242f, 1208f, (15) 1147ép, (18a) 1073m, (12) 1057f, (1) 1019f, (10b) 776ép, 765 m, (4) 689ép, (16b) 462f, autres bandes 1220f, 982tf, 957tf. ^1H RMN py H2,6 8.837ddd, $^3\text{J}(\text{H2},6-\text{H3},5) = 5.1$, $^5\text{J}(\text{H2},6-\text{H3},5) = 1.2$, $^4\text{J}(\text{H2},6-\text{H4}) = 1.5$, H3,5 7.362ddd, $^3\text{J}(\text{H3},5-\text{H2},6) = 5.1$, $^3\text{J}(\text{H3},5-\text{H4}) = 7.8$, $^5\text{J}(\text{H3},5-\text{H2},6) = 1.2$, H4 7.878tt, $^4\text{J}(\text{H4}-\text{H2},6) = 1.5$, $^3\text{J}(\text{H4}-\text{H3},5) = 7.8$, pm H2 9.184dd, $^5\text{J}(\text{H2}-\text{H5}) = 1.4$, $^4\text{J}(\text{H2}-\text{H6}) = 1.4$, H4 8.799dd, $^3\text{J}(\text{H4}-\text{H5}) = 4.8$, $^4\text{J}(\text{H4}-\text{H6}) = 2.1$, H5 7.469ddd, $^3\text{J}(\text{H5}-\text{H4}) = 4.8$, $^3\text{J}(\text{H5}-\text{H6}) = 5.7$, $^5\text{J}(\text{H5}-\text{H2}) = 1.4$, H6 9.395ddd, $^3\text{J}(\text{H5}-\text{H6}) = 5.7$, $^4\text{J}(\text{H6}-\text{H4}) = 2.1$, $^4\text{J}(\text{H6}-\text{H2}) = 1.4$. ^{13}C RMN py C2,6 153.07, C3,5 126.68, C4 138.92, pm C2 160.24, C4 158.23, C5 122.98, C6 160.16.

cis-Pt(2-pic)(pm)Cl₂: ^1H RMN 2-pic 2-Me 3.151s, H3 et H5 (cachés par CHCl₃), H4 7.698ddd, $^4\text{J}(\text{H4}-\text{H6}) = 1.2$, H6 9.205dd, $^4\text{J}(\text{H6}-\text{H4}) = 1.2$, $^3\text{J}(\text{H6}-\text{H5}) = 6.0$, pm H2 9.149s, H4 8.764dd, $^3\text{J}(\text{H4}-\text{H5}) = 5.1$, $^4\text{J}(\text{H4}-\text{H6}) = 2.1$, H5 7.458ddd, $^3\text{J}(\text{H5}-\text{H2}) = 0.9$, $^3\text{J}(\text{H5}-\text{H4}) = 5.1$, $^3\text{J}(\text{H5}-\text{H6}) = 6.0$, H6 9.379ddd, $^4\text{J}(\text{H6}-\text{H2}) = 1.2$, $^4\text{J}(\text{H6}-\text{H4}) = 2.1$, $^3\text{J}(\text{H6}-\text{H5}) = 6.0$.

cis-Pt(3-pic)(pm)Cl₂: Rend. = 70%. Fusion 127-140°C, déc. 255-280°C. IR $\nu(\text{C}-\text{H})$ aromatique 3109ép, 3095f, 3073m, 3061m, 3037ép, 3009tf, 3-pic $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 2959ép, 2948tf, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 2927f, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 1449ép, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 1384m, $\rho(\text{CH}_3)$ 1043f, (8a) 1607f, (8b) 1582ép, (19a) 1481m, (13) 1247f, (9a) 1187f, (15) 378f, 370f, (18a) 1073f, (12) 1034f, (18b) 1114m, (14) 1342f, (1) 1046f, (17a) 996f, (5) 934f, (10b) 809m, 798m, (11) 501f, (6b) 670f, (6a) 538tf, (16a) 427f, autres bandes 955tf, 919tf. ^1H RMN 3-pic H2 8.72s, 3-Me 2.305s, H4 7.795d, $^3\text{J}(\text{H4}-\text{H5}) = 8.1$, H5 7.201dd, $^3\text{J}(\text{H5}-\text{H4}) = 8.1$, $^3\text{J}(\text{H5}-\text{H6}) = 5.7$, H6 8.652d, $^3\text{J}(\text{H6}-\text{H5}) = 5.7$, pm H2 9.194dd, $^5\text{J}(\text{H2}-\text{H5}) = 0.9$, $^4\text{J}(\text{H2}-\text{H6}) = 0.9$, H4 8.771dd, $^3\text{J}(\text{H4}-\text{H5}) = 4.8$, $^4\text{J}(\text{H4}-\text{H6}) = 2.0$, H5 7.490ddd, $^3\text{J}(\text{H5}-\text{H4}) = 4.8$, $^3\text{J}(\text{H5}-\text{H6}) = 5.7$, $^5\text{J}(\text{H5}-\text{H2}) = 0.9$, H6 9.561ddd, $^3\text{J}(\text{H5}-\text{H6}) = 5.7$, $^4\text{J}(\text{H6}-\text{H4}) = 2.0$, $^4\text{J}(\text{H6}-\text{H2}) = 0.9$. ^{13}C RMN 3-pic C2 153.09, 3-Me 18.44, C3 137.24, C4 139.62, C5 126.02, C6 150.28, pm C2 160.58, C4 158.11, C5 123.14, C6 160.13.

cis-Pt(2,3-lut)(pm)Cl₂: Rend. = 61%. Fusion 146-152°C, déc. 265-270°C. IR $\nu(\text{C}-\text{H})$ aromatique 3121tf, 3088f, 3069f, 3052f, 3030tf, 3006tf, 2,3-lut $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 2987tf, 2960f, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 2915f, 2905ép, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 1450f, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 1387m, $\rho(\text{CH}_3)$ 979f, (8a) 1590TF, (8b) 1578ép, (19a) 1466TF, (19b) 1437ép, (10b) 805TF, 796ép, (4) 718m, (11) 525f, 518ép, (10a) 447f, autres bandes 1366f, 1267ép, 1262f, 1245f, 1193tf, 1080m, 1069f, 1019ép, 988f, 935tf,

762tf, 614tf, 485tf, 371f. ^1H RMN 2,3-lut 2-Me 3.249s, 3-Me 2.314s, H4 7.528d, $^3\text{J}(\text{H4-H5}) = 7.5$, H5 7.167dd, $^3\text{J}(\text{H5-H4}) = 7.5$, $^3\text{J}(\text{H5-H6}) = 6.0$, H6 9.129d, $^3\text{J}(\text{H6-H5}) = 6.0$, pm H2 9.148s, H4 8.746dd, $^3\text{J}(\text{H4-H5}) = 4.8$, $^4\text{J}(\text{H4-H6}) = 2.2$, H5 7.487ddd, $^3\text{J}(\text{H5-H4}) = 4.8$, $^3\text{J}(\text{H5-H6}) = 6.0$, $^5\text{J}(\text{H5-H2}) = 1.2$, H6 9.475ddd, $^3\text{J}(\text{H6-H5}) = 6.0$, $^4\text{J}(\text{H6-H4}) = 2.2$, $^4\text{J}(\text{H6-H2}) = 1.0$. ^{13}C RMN 2,3-lut 2-Me 24.34, C2 161.64, 3-Me 20.09, C3 136.81, C4 139.57, C5 124.00, C6 151.10, pm C2 160.13, C4 157.98, C5 123.13, C6 159.86.

cis-Pt(2,4-lut)(pm)Cl₂ : Rend. = 83%. Fusion 146-150°C, déc. 258-260°C. IR $\nu(\text{C-H})$ aromatique 3118tf, 3096f, 3070f, 3057f, 3035f, 3007f, 2,4-lut $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 2984f, 2957f, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 2919f, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 1450m, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 1376f, $\rho(\text{CH}_3)$ 1036m 995tf, (8a) 1625F, 1618ép, (8b) 1579ép, (19a) 1492f, 1485f, (10b) 812m, (4) 723f, (11) 545f, (10a) 459f, 449f, autres bandes 1359f, 1346ép, 1301f, 1272f, 1240tf, 1185tf, 1072f, 1036f, 974tf, 929f, 893f, 752tf, 572tf, 559tf, 374f, 314f. ^1H RMN 2,4-lut 2-Me 3.075s, H3 7.125s, 4-Me 2.360s, H5 7.069d, $^3\text{J}(\text{H5-H6}) = 6.0$, H6 9.045d, $^3\text{J}(\text{H6-H5}) = 6.0$, pm H2 9.151s, H4 8.750dd, $^3\text{J}(\text{H4-H5}) = 4.8$, $^4\text{J}(\text{H4-H6}) = 2.2$, H5 7.461ddd, $^3\text{J}(\text{H5-H6}) = 6.0$, $^3\text{J}(\text{H5-H4}) = 4.8$, $^5\text{J}(\text{H5-H2}) = 1.1$, H6 9.425ddd, $^3\text{J}(\text{H6-H5}) = 6.0$, $^4\text{J}(\text{H6-H4}) = 2.2$, $^4\text{J}(\text{H6-H2}) = 1.2$. ^{13}C RMN 2,4-lut 2-Me 26.34, C3 127.90, 4-Me 20.90, C4 151.14, C5 125.12, C6 152.70, pm C2 159.86, C4 157.94, C5 122.87, C6 159.80.

cis-Pt(2,5-lut)(pm)Cl₂ : Rend. = 59%. Fusion à 143°C, déc. 238-258°C. IR $\nu(\text{C-H})$ aromatique 3122tf, 3097f, 3087tf, 3064f, 3051f, 3038f, 3012tf, 3000tf, 2,5-lut $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 2985tf, 2979tf, 2960tf, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 2925tf, 2912ép, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 1449ép, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 1384m, $\rho(\text{CH}_3)$ 1043f, 1012ép, 973f, (8a) 1616f, (8b) 1575f, (19a) 1499TF, (19b) 1429f, (10b) 832ép, (4) 720f, (11) 517ép, 510m, (10a) 458f, 446f, autres bandes 1366tf, 1357ép, 1349f, 1260tf, 1224ép, 1247f, 1142f, 1070f, 1034f, 983f, 916tf, 845f, 675tf, 372f. ^1H RMN 2,5-lut 2-Me 3.087s, H3 7.209d, $^3\text{J}(\text{H3-H4}) = 8.4$, H4 7.492dd, $^3\text{J}(\text{H4-H3}) = 8.4$, $^4\text{J}(\text{H4-H6}) = 1.5$, 5-Me 2.314s, H6 8.922d, $^4\text{J}(\text{H6-H4}) = 1.5$, pm H2 9.110s, H4 8.771dd, $^3\text{J}(\text{H4-H5}) = 4.8$, $^4\text{J}(\text{H4-H6}) = 2.2$, H5 7.468ddd, $^3\text{J}(\text{H5-H4}) = 4.8$, $^3\text{J}(\text{H5-H6}) = 6.0$, $^5\text{J}(\text{H5-H2}) = 1.2$, H6 9.394ddd, $^3\text{J}(\text{H6-H5}) = 6.0$, $^4\text{J}(\text{H6-H4}) = 2.2$, $^4\text{J}(\text{H6-H2}) = 1.1$. ^{13}C RMN 2,5-lut 2-Me 26.09, C2 158.28, C3 126.54, C4 139.71, 5-Me 17.93, C5 134.19, C6 153.18, pm C2 159.92, C4 157.97, C5 122.98, C6 159.78.

cis-Pt(3,4-lut)(pm)Cl₂ : Rend. = 81%. Fusion 145-152°C, déc. 262-270°C. IR ν (C-H) aromatique 3115tf, 3088f, 3068f, 3050f, 3007tf, 3,4-lut ν_{as} (CH₃) 2978f, 2954f, 2946f, ν_s (CH₃) 2924f, 2905ép, δ_{as} (CH₃) 1453m, 1445m, δ_s (CH₃) 1384m, ρ (CH₃) 1045tf, 1020f, 1001ép. (8a) 1616m, (19a) 1492F, (19b) 1425ép, (10b) 833F, (4) 714m, (11) 551f, (10a) 431f, autres bandes 1363f, 1351ép, 1304ép, 1251f, 1207f, 1175ép, 1074f, 995tf, 966tf, 890f, 755tf, 620f, 530tf, 378f, 319ép. ¹H RMN 3,4-lut H2 8.586s, 3-Me 2.185s, 4-Me 2.259s, H5 7.060d ³J(H5-H6) = 6.0, H6 8.556d, ³J(H6-H5) = 6.0, pm H2 9.202s, H4 8.742dd, ³J(H4-H5) = 4.8, ⁴J(H4-H6) = 2.2, H5 7.495ddd, ³J(H5-H4) = 4.8, ³J(H5-H6) = 6.0, ⁵J(H5-H2) = 1.1, H6 9.678ddd, ³J(H6-H5) = 6.0, ⁴J(H6-H4) = 2.2, ⁴J(H6-H2) = 1.1. ¹³C RMN 3,4-lut C2 152.10, 3-Me 16.59, C3 136.14, 4-Me 19.23, C4 150.21, C5 127.28, C6 150.06, pm C2 160.76, C4 157.97, C5 123.18, C6 160.12.

cis-Pt(3,5-lut)(pm)Cl₂ : Rend. = 67%. Changement de couleur à 247°C, déc. 270-295°C. IR ν (C-H) aromatique 3116tf, 3095ép, 3080f, 3069f, 3046ép, 3036ép, 3010tf, 3,5-lut ν_{as} (CH₃) 2991tf, 2977tf, 2949tf, ν_s (CH₃) 2919f, δ_{as} (CH₃) 1445ép, δ_s (CH₃) 1385f, ρ (CH₃) 1047f, (8b) 1579ép, (19b) 1435ép, (10b) 867m, (11) 509ép, 499f, (10a) 451tf, 431tf, autres bandes 1378ép, 13634tf, 1282tf, 1254f, 1156f, 1078tf, 985tf, 942tf, 380tf. ¹H RMN 3,5-lut H2,6 8.481s, 3,5-Me 2.252s, H4 7.375s, pm H2 9.179dd, ⁴J(H2-H6) = 1.2, ⁵J(H2-H5) = 1.2, H4 8.762dd, ³J(H4-H5) = 4.8, ⁴J(H4-H6) = 2.1, H5 7.489ddd, ³J(H5-H4) = 4.8, ³J(H5-H6) = 6.0, ⁵J(H5-H2) = 1.2, H6 9.592ddd, ³J(H6-H5) = 6.0, ⁴J(H6-H4) = 2.1, ⁴J(H6-H2) = 1.2. ¹³C RMN 3,5-lut C2,6 150.28, 3,5-Me 18.21, C3,5 136.52, C4 140.52, pm C2 160.52, C4 158.05, C5 123.09, C6 160.09.

cis-Pt(2,3,5-col)(pm)Cl₂ : Rend. = 16%. Changement de couleur à 167°C, déc. 265-275°C. IR ν (C-H) aromatique 3097m, 3074m, 3035f, 3010f, 2,3,5-col ν_{as} (CH₃) 2976tf, 2953f, ν_s (CH₃) 2922f, δ_{as} (CH₃) 1459f, δ_s (CH₃) 1388f, ρ (CH₃) 1031m, 1006f, (8a) 1613f, (8b) 1577f, (19a) 1477F, (19b) 1437m, (10b) 881m, 871ép, (4) 716m, (11) 534f, autres bandes 1545f, 1356m, 1255f, 1215f, 1151f, 951tf, 790f, 748tf, 557tf, 507f, 376tf, 344ép. ¹H RMN 2,3,5-col 2-Me 3.184s, 3-Me 2.258s, H4 7.326s, 5-Me 2.249s, H6 8.831s, pm H2 9.131dd, ⁵J(H2-H5) = 1.2, ⁴J(H2-H6) = 1.2, H4 8.747dd, ³J(H4-H5) = 4.8, ⁴J(H4-H6) = 2.4, H5 7.529ddd, ³J(H5-H4) = 4.8, ³J(H5-H6) = 6.0, ⁵J(H5-H2) = 1.2, H6 9.525ddd, ³J(H5-H6) = 6.0, ⁴J(H6-H4) = 2.4, ⁴J(H6-H2) = 1.2. ¹³C RMN 2,3,5-col 2-Me 23.97, C2 156.74, 3-Me 19.91, C3 135.07, C4

140.72, 5-Me 17.71, C5 134.02, C6 150.56, pm C2 160.26, C4 157.92, C5 123.24, C6 159.78.

2.4.2 *trans*-Pt(Ypy)(pm)Cl₂, (Ypy = py, 2-pic, 3-pic, 2,3-lut, 2,4-lut, 2,5-lut, 3,4-lut, 3,5-lut et 2,3,5-col)

Ces complexes sont préparés, tout comme leurs analogues de la pyrazine, par réaction d'isomérisation dans le chloroforme à 40°C, partant des complexes de géométrie *cis*. La réaction dure quelques semaines et le produit est toujours accompagné d'impuretés tel que le dimère à pont pm de formule *trans,trans*-Cl₂(Ypy)Pt(μ-pm)Pt(Ypy)Cl₂ et les monomères Pt(Ypy)₂Cl₂ et Pt(pm)₂Cl₂. Les composés sont jaunes.

trans-Pt(py)(pm)Cl₂ : ¹H RMN py H2,6 8.871dd, ³J(H2,6-H3,5) = 6.6, ⁴J(H2,6-H4) = 1.5, H3,5 7.335dd, ³J(H3,5-H2,6) = 6.6, ³J(H3,5-H4) = 7.5, H4 7.805tt, ⁴J(H4-H2,6) = 1.5, ³J(H4-H3,5) = 7.5, pm H2 9.633s, H4 8.786dd, ³J(H4-H5) = 4.8, ⁴J(H4-H6) = 2.4, H6 9.140dd, ³J(H6-H5) = 5.7, ⁴J(H6-H4) = 2.4, ⁴J(H6-H2) = 1.2.

trans-Pt(2-pic)(pm)Cl₂ : ¹H RMN 2-pic 2-Me 3.261s, H3 7.297d, ³J(H3-H4) = 7.8, H4 7.638ddd, ³J(H4-H3) = 7.8, ³J(H4-H5) = 7.8, ⁴J(H4-H6) = 1.8, H5 7.170dd, ³J(H5-H4) = 7.8, ³J(H5-H6) = 5.7, H6 8.855dd, ⁴J(H6-H4) = 1.8, ³J(H6-H5) = 5.7, pm H2 9.667s, H4 8.783dd, ³J(H4-H5) = 4.8, ⁴J(H4-H6) = 2.1, H5 7.367ddd, ⁵J(H5-H2) = 1.2, ³J(H5-H4) = 4.8, ³J(H5-H6) = 6.0, H6 9.177ddd, ⁴J(H6-H2) = 1.2, ⁴J(H6-H4) = 2.1, ³J(H6-H5) = 6.0.

trans-Pt(3-pic)(pm)Cl₂ : ¹H RMN 3-pic 3-Me 2.368s, pm H2 9.629dd, ⁴J(H2-H6) = 1.3, ⁵J(H2-H5) = 1.2, H4 8.782dd, ³J(H4-H5) = 4.8, ⁴J(H4-H6) = 2.1, H5 7.373ddd, ⁵J(H5-H2) = 1.2, ³J(H5-H4) = 4.8, ³J(H5-H6) = 6.0, H6 9.135ddd, ⁴J(H6-H2) = 1.3, ⁴J(H6-H4) = 2.1, ³J(H6-H5) = 6.0. Remarque les signaux de H2, H4, H5 et H6 se confondent avec d'autres signaux de composés non identifiés.

trans-Pt(2,3-lut)(pm)Cl₂ : Rend. ~5%. ¹H RMN 2,3-lut 2-Me 3.299s, 3-Me 2.337s, H4 7.490d, ³J(H4-H5) = 7.8, H5 7.082dd, ³J(H5-H4) = 7.8, ³J(H5-H6) = 5.7, H6 8.737d, ³J(H6-H5) = 5.7, pm H2 9.674dd, ⁴J(H2-H6) = 1.1, ⁵J(H2-H5) = 1.4, H4 8.785dd, ³J(H4-H5) = 4.8, ⁴J(H4-H6) = 2.2, H5 7.367ddd, ³J(H5-H4) = 4.8, ³J(H5-H6) = 6.0, ⁵J(H5-H2) = 1.4, H6 9.181ddd, ³J(H6-H5) = 6.0, ⁴J(H6-H4) = 2.2, ⁴J(H6-H2) = 1.1. ¹³C

RMN 2,3-lut 2-Me 24.34, 3-Me 20.09, C3 136.83, C4 139.10, C5 122.61, C6 151.03, pm C2 161.67, C4 157.98, C5 121.53, C6 160.01.

trans-Pt(2,4-lut)(pm)Cl₂ : ¹H RMN 2,4-lut 2-Me 3.189s, H3 7.108s, 4-Me 2.383s, H5 6.981d, ³J(H5-H6) = 6.0, H6 8.660d, ³J(H6-H5) = 6.0, pm H2 9.659s, H4 8.810dd, ³J(H4-H5) = 5.1, ⁴J(H4-H6) = 2.1, H5 7.357, ³J(H5-H6) = 6.0, ³J(H5-H4) = 5.1, ⁵J(H5-H2) = 1.1, H6 9.171ddd, ³J(H6-H5) = 6.0, ⁴J(H6-H4) = 2.1, ⁴J(H6-H2) = 1.1.

trans-Pt(2,5-lut)(pm)Cl₂ : ¹H RMN 2,5-lut 2-Me 3.206s, H3 7.174d, ³J(H3-H4) = 8.1, H4 7.488d, ³J(H4-H3) = 8.1, 5-Me 2.320s, H6 8.687s, pm H2 9.665dd, ⁴J(H2-H6) = 1.2, ⁵J(H2-H5) = 1.2, H4 8.785dd, ³J(H4-H5) = 4.8, ⁴J(H4-H6) = 2.2, H5 7.367ddd, ³J(H5-H4) = 4.8, ³J(H5-H6) = 6.0, ⁵J(H5-H2) = 1.2, H6 9.394ddd, ³J(H6-H5) = 6.0, ⁴J(H6-H4) = 2.2, ⁴J(H6-H2) = 1.2.

trans-Pt(3,4-lut)(pm)Cl₂ : ¹H RMN 3,4-lut H2 8.530s, 3-Me 2.249s, 4-Me 2.312s, H5 7.063d, ³J(H5-H6) = 6.0, H6 8.493d, ³J(H6-H5) = 6.0, pm H2 9.628s, H4 8.772dd, ³J(H4-H5) = 4.8, ⁴J(H4-H6) = 2.2, H5 7.360ddd, ³J(H5-H4) = 4.8, ³J(H5-H6) = 6.0, ⁵J(H5-H2) = 1.1, H6 9.138ddd, ³J(H6-H5) = 6.0, ⁴J(H6-H4) = 2.2, ⁴J(H6-H2) = 1.1.

trans-Pt(3,5-lut)(pm)Cl₂ : ¹H RMN 3,5-lut H2,6 8.463s, 3,5-Me 2.317s, pm H2 9.629dd, ⁴J(H2-H6) = 1.1, ⁵J(H2-H5) = 1.1, H4 8.781dd, ³J(H4-H5) = 4.8, ⁴J(H4-H6) = 2.2, H6 9.134ddd, ³J(H6-H5) = 6.0, ⁴J(H6-H4) = 2.2, ⁴J(H6-H2) = 1.1. ¹³C RMN 3,5-lut C2,6 150.84, 3,5-Me 18.18, C3,5 135.03, C4 140.18, pm, C2 161.74, C4 158.02, C5 121.61, C6 160.11. Remarque les signaux de H4 (3,5-lut) et de H5 (pm) se chevauchent.

trans-Pt(2,3,5-col)(pm)Cl₂ : ¹H RMN 2,3,5-col 2-Me 3.239s, 3-Me 2.284s, H4 7.293s, 5-Me 2.276s, H6 8.574s, pm H2 9.668s, H4 8.777dd, ³J(H4-H5) = 4.8, ⁴J(H4-H6) = 2.0, H5 7.359dd, ³J(H5-H4) = 4.8, ³J(H5-H6) = 6.0, H6 9.179ddd, ³J(H6-H5) = 6.0, ⁴J(H6-H4) = 2.0, ⁴J(H6-H2) = 1.0.

2.4.3 *trans*-Pt(Ypy)(pm)Cl₂ (Ypy = 2,6-lut, 2,3,6-col et 2,4,6-col)

Le sel de potassium K[Pt(Ypy)Cl₃] (0.1 mmol) est d'abord dissous dans un minimum d'une solution de NaCl 0.1 M (0.5mL) puis ajouté goutte à goutte (une goutte toutes les cinq secondes) à la pyrimidine (0.11 mmol). La réaction dure 12 h. Le mélange réactionnel est

ensuite filtré. Le résidu est lavé à l'eau, séché, lavé à l'éther et séché à l'air puis dans un dessiccateur sous vide. Les composés sont de couleur jaune pâle.

trans-Pt(2,6-lut)(pm)Cl₂ : Rend. = 54%. Changement de couleur à 247°C, déc. 292-300°C. IR ν (C-H) aromatique 3121tf, 3095f, 3082f, 3075f, 3061tf, 3050tf, 3037f, 3009tf, 2,6-lut $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ 2987f, 2956f, $\nu_s(\text{CH}_3)$ 2923ép, 2914f, $\delta_{as}(\text{CH}_3)$ 1458ép, $\delta_s(\text{CH}_3)$ 1375m, 1370m, $\rho(\text{CH}_3)$ 1031m, (8a) 1611m, (8b) 1569f, (19a) 1473F, (19b) 1425m, (10b) 798F, 784ép, (4) 730ép, autres bandes 1499tf, 1432ép, 1360f, 1271tf, 1249tf, 1177f, 1119f, 1077tf, 1043tf, 1005f, 997f, 968tf, 946tf, 909tf, 539tf, 375f. ¹H RMN 2,6-lut 2,6-Me 3.414s, H3,5 7.132d, ³J(H3,5-H4) = 7.8, H4 7.525t, ³J(H4-H3,5) = 7.8, pm H2 9.687dd, ⁴J(H2-H6) = 1.2, ⁵J(H2-H5) = 1.2, H4 8.785dd, ³J(H4-H5) = 4.8, ⁴J(H4-H6) = 2.2, H5 7.365ddd, ³J(H5-H6) = 6.0, ³J(H5-H4) = 4.8, ⁵J(H5-H2) = 1.2, H6 9.202ddd, ³J(H6-H5) = 6.0, ⁴J(H6-H4) = 2.2, ⁴J(H6-H2) = 1.2. ¹³C RMN 2,6-lut 2,6-Me 27.50, C2,6 161.35, C3,5 123.25, C4 138.68, pm C2 161.50, C4 157.88, C5 121.53, C6 159.84.

trans-Pt(2,3,6-col)(pm)Cl₂ : Rend. = 34%. Déc. 238-148°C. IR ν (C-H) aromatique 3118tf, 3098f, 3083tf, 3076ép, 3072f, 3035f, 3009tf, 2,3,6-col $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ 2977f, 2955f, 2949ép, $\nu_s(\text{CH}_3)$ 2920f, $\delta_{as}(\text{CH}_3)$ 1444f, $\delta_s(\text{CH}_3)$ 1388ép, 1377m, 1365f, $\rho(\text{CH}_3)$ 1029f, 994f, (8a) 1604m, (19a) 1472F, (19b) 1428f, (10b) 843f, 835f (4) 729tf, autres bandes 2860f, 1255tf, 1185ép, 1158f, 1152f, 1078tf, 1060f, 997tf, 994tf, 935tf, 787ép, 562f, 504f, 499f, 373tf, 319f. ¹H RMN 2,3,6-col 2-Me 3.401s, 3-Me 2.297s, H4 7.367d, ³J(H4-H5) = 7.8, H5 7.024d, ³J(H5-H4) = 7.8, 6-Me 3.478s, pm H2 9.693dd, ⁴J(H2-H6) = 1.1, ⁵J(H2-H5) = 1.2, H4 8.786dd, ³J(H4-H5) = 4.8, ⁴J(H4-H6) = 2.2, H5 (caché par le pic de CHCl₃), H6 9.209ddd, ³J(H6-H5) = 6.0, ⁴J(H6-H4) = 2.2, ⁴J(H6-H2) = 1.1. ¹³C RMN 2,3,6-col 2-Me 24.82, C2 160.08, 3-Me 19.77, C3 131.37, C4 140.07, C5 123.24, 6-Me 27.11, C6 158.40, pm C2 161.54, C4 157.84, C5 121.53, C6 159.88.

trans-Pt(2,4,6-col)(pm)Cl₂ : Rend. = 10%. Fusion à 103-135°C. Déc. 233-240°C. IR ν (C-H) aromatique 3119tf, 3102f, 3095f, 3085f, 3070f, 3051f, 3036f, 3007tf, 2,4,6-col $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ 2981f, 2959f, $\nu_s(\text{CH}_3)$ 2917f, $\delta_s(\text{CH}_3)$ 1375m, $\rho(\text{CH}_3)$ 1030f, (8a) 1627F, (19a) 1466F, (19b) 1428m, (10b) 855m, (4) 726f, autres bandes 2851f, 1246ép, 1152f, 1114tf, 895tf, 668tf, 548tf, 502tf, 376tf, 324f. ¹H RMN 2,4,6-col 2,6-Me 3.344s, H3,5 6.950s, 4-Me 2.341s, pm

H2 9.681s, H4 8.779dd, $^3J(\text{H4-H5}) = 4.8$, $^4J(\text{H4-H6}) = 2.4$, H5 7.355ddd, $^5J(\text{H5-H2}) = 1.2$, $^3J(\text{H5-H4}) = 4.8$, $^3J(\text{H5-H6}) = 6.0$, H6 9.197ddd, $^3J(\text{H6-H5}) = 6.0$, $^4J(\text{H6-H4}) = 2.4$, $^4J(\text{H6-H2}) = 1.2$. ^{13}C RMN 2,4,6-col 2,6-Me 27.17, C2,6 160.39, C3,5 124.30, 4-Me 20.56, C4 150.70, pm C2 161.51, C4 157.80, C5 121.51, C6 159.83.

2.4.4 $\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_2$ (Ypy = 2-pic, 3-pic, 2,3-lut, 2,4-lut, 2,5-lut, 3,4-lut, 3,5-lut et 2,3,5-col)

Le sel de platine $\text{K}[\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_3]$ (0.11 mmol) est dissous dans un minimum d'une solution de NaCl 0.1M. La pyrimidine 0.05m (4 mg soit 3.9 μL) est dissoute dans 3 à 4 gouttes de la même solution et ajoutée à la solution du sel de platine. Ces proportions correspondent à un léger excès de platine par rapport à la stœchiométrie du dimère, dans le but de prévenir à la formation du monomère. Le produit de la réaction n'est pas pur, il est donc mis sous reflux dans le dichlorométhane pendant quelques jours entre (25 et 35 jours). Le produit obtenu est filtré et le filtrat est évaporé à sec. Le résidu de couleur jaune pâle est lavé à l'éther et séché à l'air puis sous vide.

$\text{Cl}_2(2\text{-pic})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(2\text{-pic})\text{Cl}_2$: Jaune pâle. Rend. 80%. Changement de couleur à 140°C, déc. 205-245°C. ^1H RMN 2-pic 2-Me 3.256s, H3 7.303d, $^3J(\text{H3-H4}) = 7.8$, H4 7.651dd, $^3J(\text{H4-H3}) = 7.8$, $^3J(\text{H4-H5}) = 7.8$, H5 7.179dd, $^3J(\text{H5-H4}) = 7.8$, $^3J(\text{H5-H6}) = 5.7$, H6 8.841d, $^3J(\text{H6-H5}) = 5.7$, pm H2 10.321s, H4,6 9.406d, $^3J(\text{H4,6-H5}) = 6.0$, H5 7.378t, $^3J(\text{H5-H4,6}) = 6.0$. ^{13}C RMN 2-pic 2-Me 26.90, C2 161.70, C3 126.45, C4 138.40, C5 122.71, C6 153.66, pm C2 164.74, C4,6 160.96, C5 121.58.

$\text{Cl}_2(3\text{-pic})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(3\text{-pic})\text{Cl}_2$: Rend. 57%. Changement de couleur à 130°C, déc. 230-255°C. $\nu(\text{C-H})$ aromatique 3002ép, 3-pic $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 2962f, 2951ép, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 2928ép, 2923tf, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 1455f, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 1376f, (8a) 1606f, (8b) 1580f, (19a) 1480f, (10b) 796F, 760ép, autres bandes 1538f, 1505f, 1260m, 1092m, 1016m, 668f, 660f, 503f, 492f, 412ép, 398TF, 385ép, 376ép, 357f, 337f, 326f. ^1H RMN 3-pic H2 8.659s, 3-Me 2.368s, H4 7.591, $^3J(\text{H4-H5}) = 7.8$, H5 7.214dd, $^3J(\text{H5-H4}) = 7.8$, $^3J(\text{H5-H6}) = 5.7$, H6 8.628d, $^3J(\text{H6-H5}) = 5.7$, pm H2 10.281s, H4,6 9.363d, $^3J(\text{H4,6-H5}) = 6.0$, H5 7.379t, $^3J(\text{H5-H4,6}) = 6.0$. ^{13}C RMN 3-pic C2 153.71, 3-Me 18.38, C3 135.18, C4 139.51, C5 124.84, C6 150.92, pm C2 165.05, C4,6 161.17, C5 121.65.

$\text{Cl}_2(2,3\text{-lut})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(2,3\text{-lut})\text{Cl}_2$: Rend. = 80 %. Changement de couleur à 102-118°C, déc. 196-215°C. $\nu(\text{C-H})$ aromatique 3118f, 3108tf, 3090f, 3081ép, 3075ép, 3072ép, 3037tf, 2,3-lut $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 2963f, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 2917tf, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 1454F, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 1374m, (8a) 1603F, (10b) 794F, (4) 717F, autres bandes 1366f, 1267ép, 1262f, 1245f, 1193f, 1080f, 1069f, 1028m, 1019ép, 988f, 935f, 762tf, 614f, 485f, 371f. ^1H RMN 2,3-lut 2-Me 3.286s, 3-Me 2.336s, H4 7.491d, $^3\text{J}(\text{H4-H5}) = 7.5$, H5 7.082dd, $^3\text{J}(\text{H5-H4}) = 7.5$, $^3\text{J}(\text{H5-H6}) = 5.7$, H6 8.727d, $^3\text{J}(\text{H6-H5}) = 5.7$, pm H2 10.323s, H4,6 9.406d, $^3\text{J}(\text{H4,6-H5}) = 6.0$, H5 7.369t, $^3\text{J}(\text{H5-H4,6}) = 6.0$. ^{13}C RMN 2,3-lut 2-Me 24.50, C2 160.24, 3Me 20.00, C3 135.00, C4 139.28, C5 122.65, C6 151.11, pm C2 164.79, C4,6 160.98, C5 121.59.

$\text{Cl}_2(2,4\text{-lut})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(2,4\text{-lut})\text{Cl}_2$: Rend. 62%. Déc. 150-165°C. IR 2,4-lut $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 2993ép 2979ép, 2963f, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 2928f, 2915f, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 1456f, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 1377f, (8a) 1623f, (10b) 790F, autres bandes 2905f, 2877f, 2869f, 2840f, 1717tf, 1653tf, 1540tf, 1508tf, 1358ép, 1260f, 1095m, 1018m, 862f, 751ép, 667tf, 658tf, 562f, 546f, 507f, 451f, 394TF. ^1H RMN 2,4lut 2-Me 3.183s, H3 7.107s, 4Me 2.393s, H5 6.982d, $^3\text{J}(\text{H5-H6}) = 6.0$, H6 8.645d, $^3\text{J}(\text{H6-H5}) = 6.0$, pm H2 10.300s, H4,6 9.389d, $^3\text{J}(\text{H4,6-H5}) = 5.7$, H5 7.354t, $^3\text{J}(\text{H5-H4,6}) = 5.7$. ^{13}C RMN 2,4lut 2-Me 26.54, C2 160.63, C3 127.23, 4-Me 20.81, C4 150.61, C5 123.81, C6 152.72, pm C2 164.69, C4,6 160.88, C5 121.56.

$\text{Cl}_2(2,5\text{-lut})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(2,5\text{-lut})\text{Cl}_2$: Rend. = 76%. Déc. 245-255°C. Jaune pâle, IR $\nu(\text{C-H})$ aromatique (81,82,84-86) 3127ép, 3124ép, 3119f, 3112ép, 3092f, 3081ép, 3077ép, 3073ép, 3048f, 3044f, 3039f, 2,5-lut (81,82) $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 2975tf, 2972f, 2963tf, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 2921f, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 1457f, (8a) 1617f, (8b) 1575tf, (19a) 1500m, (19b) 1464f, (10b) 832F, autres bandes 2869f, 2861f, 1538tf, 1533ép, 1344f, 1266tf, 1246tf, 1226tf, 1217ép, 1186tf, 1112tf, 1030tf, 733f, 642tf, 514f, 452f. ^1H RMN 2,5lut 2-Me 3.195s, H3 7.175d, $^3\text{J}(\text{H3-H4}) = 8.4$, H4 7.437dd, $^3\text{J}(\text{H4-H3}) = 8.4$, $^4\text{J}(\text{H4-H6}) = 1.0$, 5-Me 2.323s, H6 8.678d, $^4\text{J}(\text{H6-H4}) = 1.0$, pm H2 10.319s, H4,6 9.395d, $^3\text{J}(\text{H4,6-H5}) = 5.7$, H5 7.369t, $^3\text{J}(\text{H5-H4,6}) = 5.7$. ^{13}C RMN 2,5lut 2-Me 26.27, C2 158.57, C3 125.85, C4 139.39, 5-Me 17.85, C5 132.78, C6 153.37, pm C2 164.75, C4,6 160.90, C5 121.56.

$\text{Cl}_2(3,4\text{-lut})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(3,4\text{-lut})\text{Cl}_2$: Rend. = 59%. Changement de couleur à 122-130°C, déc. 198-212°C. IR $\nu(\text{C-H})$ aromatique 3123tf, 3096tf, 3085tf, 3076tf, 3041tf, 3025tf, 3,4-lut

$\nu_{as}(\text{CH}_3)$ 2991ép, 2962f, $\nu_s(\text{CH}_3)$ 2923f, $\delta_{as}(\text{CH}_3)$ 1450m, $\delta_s(\text{CH}_3)$ 1388f, (8a) 1604f, (19a) 1495m, (10b) 834m, 817ép, autres bandes 2870f, 2851f, 1377f, 1304tf, 1201f, 1168f, 1137f, 1123ép, 1089TF, 1045ép, 1022TF, 909f, 864f, 749m, 664f, 400f, 387f, 314f. ^1H RMN 3,4-lut H2 8.512s, 3-Me 2.249s, 4-Me 2.317s, H5 7.063d, $^3\text{J}(\text{H5-H6}) = 6.0$, H6 8.474d, $^3\text{J}(\text{H6-H5}) = 6.0$, pm H2 10.274s, H4,6 9.356d, $^3\text{J}(\text{H4,6-H5}) = 6.0$, H5 7.354t, $^3\text{J}(\text{H5-H4,6}) = 6.0$. ^{13}C RMN 3,4-lut C2 152.71, 3-Me 16.55, C3 134.73, 4-Me 19.20, C4 149.99, C5 126.16, C6 150.62, pm C2 165.03, C4,6 161.09, C5 121.64.

$\text{Cl}_2(3,5\text{-lut})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(3,5\text{-lut})\text{Cl}_2$: Rend. = 25%. Déc. 210-230°C. IR $\nu(\text{C-H})$ aromatique 3094tf, 3,5-lut $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ 2963m, $\nu_s(\text{CH}_3)$ 2924f, $\delta_{as}(\text{CH}_3)$ 1456f, $\delta_s(\text{CH}_3)$ 1384f, (8a) 1604f, (8b) 1575f, (19a) 1464f, (10b) 863m, autres bandes 2907f, 1569f, 1521tf, 1506tf, 1261F, 1156ép, 1093F, 1019F, 693m, 668m, 660m, 504tf, 394F, 349F. ^1H RMN 3,5-lut H2,6 88.449s, 3,5-Me 2.318s, pm H2 10.282s, H4,6 9.356d, $^3\text{J}(\text{H4,6-H5}) = 5.7$, H5 7.354t, $^3\text{J}(\text{H5-H4,6}) = 5.7$. ^{13}C RMN 3,5-lut C2,6 150.93, 3,5-Me 18.18, C3,5 135.14, C4 140.38, C5 126.16, C6 150.62, pm C2 165.05, C4,6 161.09, C5 121.62. Les signaux de H4 (3,5-lut) et de H5 (pm) se chevauchent.

$\text{Cl}_2(2,3,5\text{-col})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(2,3,5\text{-col})\text{Cl}_2$: ^1H NMR 2,3,5-col 2-Me 3.226s, 3-Me 2.285s, H4 7.300s, 5-Me 2.277s, H6 8.567s, pm H2 10.314s, H4,6 9.394d, $^3\text{J}(\text{H4,6-H5}) = 5.7\text{Hz}$, H5 7.361 $^3\text{J}(\text{H5-H4,6}) = 5.7\text{Hz}$. ^{13}C NMR 2,3,5-col 2-Me 23.91, C2 157.31, 3-Me 19.82, C3 134.23, C4 140.45, 5-Me 17.66, C5 132.62, C6 150.76, pm C2 164.80, C4,6 160.91, C5 121.57.

2.4.5 $\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_2$ (Ypy = 2,6-lut et 2,4,6-col)

$\text{K}[\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_3]$ (0.11 mmol) est dissous dans 1 mL de NaCl 0.1 M. La pyrazine (0.05 mmol) est dissoute dans quelques gouttes de la même solution et ajoutée à la solution de sel de platine. La réaction dure cinq jours. Le précipité jaune pâle est filtré, lavé à l'eau, séché, lavé à l'éther et séché à l'air puis sous vide.

$\text{Cl}_2(2,6\text{-lut})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(2,6\text{-lut})\text{Cl}_2$: Rend. = 70%. Changement de couleur à 120°C, déc. 220-250°C. IR $\nu(\text{C-H})$ aromatique 3113f, 3095f, 3081f, 3052tf, 3030tf, 2,6-lut $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ 2980f, 2954f, $\nu_s(\text{CH}_3)$, 2916f, (8a) 1610F, (8b) 1581f, (19a) 1474TF, (19b) 1427m, (10b) 782TF, autres bandes 2852f, 1567f, 1542tf, 1500tf, 1350f, 1253tf, 1186ép, 1137f, 1118tf,

1096f, 999f, 934f, 893tf, 738tf, 730f, 707tf, 501tf, 406f, 354m, 313f. ^1H RMN 2,6lut 2,6-Me 3.401s, H3,5 7.135d, $^3\text{J}(\text{H}3,5-\text{H}4) = 7.5$, H4 7.535t, $^3\text{J}(\text{H}4-\text{H}3,5) = 7.5$, pm H2 10.354s, H4,6 9.443d, $^3\text{J}(\text{H}4,6-\text{H}5) = 6.0$, H5 7.365t, $^3\text{J}(\text{H}5-\text{H}4,6) = 6.0$. ^{13}C RMN 2,6lut 2,6-Me 27.66, C2,6 161.50, C3,5 123.30, C4 138.86, pm C2 164.45, C4,6 160.69, C5 121.46.

$\text{Cl}_2(2,4,6\text{-col})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(2,4,6\text{-col})\text{Cl}_2$: Rend. = 33%. Déc. 193-213°C. IR $\nu(\text{C-H})$ aromatique 3114tf, 3091f, 3045tf, 3025tf, 3003f, 2,4,6-col $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 2983f, 2955f, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 2918f, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 1375m, $\rho(\text{CH}_3)$ 1031f, (8a) 1627F, (8b) 1583ép, (19a) 1464F, (19b) 1428m, (10b) 852m, autres bandes 2850tf, 1507tf, 1226f, 1183f, 1173f, 1137f, 1085f, 1014f, 937tf, 897tf, 830f, 750m, 662f, 546f, 327m. ^1H RMN 2,4,6col 2,6-Me 3.330s, H3,5 6.950s, 4-Me 2.348s, pm H2 10.336s, H4,6 9.430d, $^3\text{J}(\text{H}4,6-\text{H}5) = 6.0$, H5 7.343t, $^3\text{J}(\text{H}5-\text{H}4,6) = 6.0$. ^{13}C RMN 2,4,6-col 2,6-Me 27.32, C2,6 160.52, C3,5 124.35, 4-Me 20.56, C4 150.91, pm C2 164.46, C4,6 160.63, C5 121.42.

2.4.6 $\text{Cl}_2(2,3,6\text{-col})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(2,3,6\text{-col})\text{Cl}_2$

$\text{K}[\text{Pt}(2,3,6\text{-col})\text{Cl}_3]$ (0.11 mmol) est dissous dans 1 mL de NaCl 0.1 M. La pyrazine (0.05 mmol) est dissoute dans quelques gouttes de la même solution, elle est ajoutée par la suite sur la solution de sel de platine à raison d'une goutte toutes les cinq secondes. La réaction dure cinq jours. Le produit de la réaction est filtré, lavé à l'eau, séché, lavé à l'éther puis séché à l'air. Le solide obtenu est dissous dans le dichlorométhane puis filtré. Le filtrat est ensuite évaporé à sec.. Le résidu jaune pâle est séché sous vide.

$\text{Cl}_2(2,3,6\text{-col})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(2,3,6\text{-col})\text{Cl}_2$: Rend. = 24%. Changement de couleur 190°C, déc. 230-255°C. IR $\nu(\text{C-H})$ aromatique 3119f, 3087f, 3068ép, 3035tf, 2,3,6-col $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 2986f, 2955f, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 2920f, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 1444f, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 1387m, 1377m, 1366ép, $\rho(\text{CH}_3)$ 1027f, (8a) 1604TF, (8b) 1583ép, (19a) 1475TF, (19b) 1428m, (10b) 822m, autres bandes 2868f, 2851f, 1348f, 1323ép, 1226f, 1152f, 1138f, 1090f, 970f, 935f, 897tf, 704tf, 665f, 645tf, 563f, 493tf, 423f, 402f, 317f. ^1H RMN 2,3,6col 2-Me 3.388s, 3-Me 2.299s, H4 7.373d, $^3\text{J}(\text{H}4-\text{H}5) = 8.4$, H5 7.025d, $^3\text{J}(\text{H}5-\text{H}4) = 8.4$, 6-Me 3.462s, pm H2 10.358s, H4,6 9.445d, $^3\text{J}(\text{H}4,6-\text{H}5) = 5.7$, H5. ^{13}C RMN 2,3,6col 2-Me 25.00, C2 159.93, 3-Me 19.78, C3 131.45, C4 140.24, C5 123.28, 6-Me 27.25, C6 158.70, pm C2 164.51, C4,6 160.69, C5 121.46. Le signal de H5 (pm) est caché par celui de H4 (2,3,6-col).

CHAPITRE III

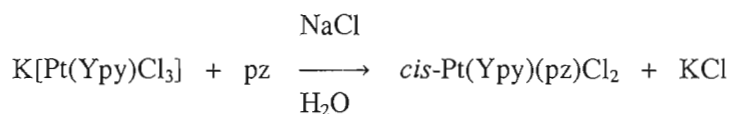
COMPLEXES DE Pt(II) CONTENANT LA PYRAZINE

3.1 Les complexes Pt(Ypy)(pz)Cl₂

3.1.1 Synthèse des complexes

3.1.1.1 *cis*-Pt(Ypy)(pz)Cl₂

Les complexes *cis*-Pt(Ypy)(pz)Cl₂ (Ypy = py, 2-pic, 3-pic, 2,3-lut, 2,4-lut, 2,5-lut, 3,4-lut, 3,5-lut et 2,3,5-col) ont été synthétisés par réaction en milieu aqueux de K[Pt(Ypy)Cl₃] avec la pyrazine (proportion 1:2) en présence de NaCl. Le sel de Pt(II) est ajouté lentement à la pyrazine afin que celle-ci soit toujours en excès, évitant ainsi la formation d'espèces oligomères à ponts pyrazine. La réaction dure environ 20 minutes (5 minutes pour py). Dans ces conditions, l'isomère *cis* est obtenu à cause du plus grand effet trans du ligand chloro comparativement à celui du ligand pyridine. Les rendements sont un peu faibles (28 - 47%).



K[Pt(Ypy)Cl₃] n'est pas très stable dans l'eau et la présence de NaCl procure des ions chlorures en solution, ce qui stabilise le composé de départ sans altérer le pH. En effet, HCl ralentit la réaction avec la pyrazine, tandis que KCl diminue la solubilité du sel complexe K[Pt(Ypy)Cl₃] à cause de l'ion potassium commun aux deux sels. Les caractérisations subséquentes ont montré que tous les complexes, à l'exception de *cis*-Pt(2-pic)(pz)Cl₂, sont spectroscopiquement purs. Ce dernier contient une petite quantité de l'analogue *trans* correspondant. Une tentative visant à isoler *cis*-Pt(2-pic)(pz)Cl₂ pur en conduisant la synthèse

dans un bain de glace (0°C) a diminué la vitesse de la réaction, mais un mélange *cis* et *trans* a aussi été obtenu. La réaction d'isomérisation *cis* → *trans* est plus rapide avec 2-picoline qu'avec les autres ligands à cause de la présence d'un groupement méthyle en position *ortho* sur le ligand. Notons qu'une prolongation du temps de réaction favorise aussi l'isomérisation de l'espèce *cis* en son analogue *trans* thermodynamiquement stable.

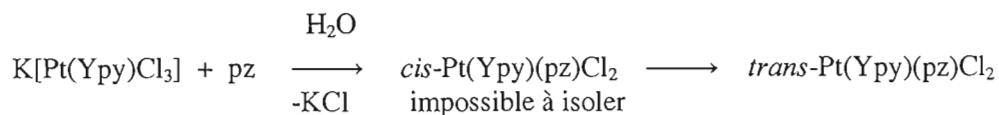
Les complexes sont de couleur jaune pâle. Les points de décomposition ont été annotés dans la partie expérimentale. Les composés *cis* ont montré un premier changement de couleur entre 100 et 128°C. Ce changement de jaune pâle à jaune plus foncé est probablement causé par une isomérisation *cis* → *trans*. Un second changement de couleur vers un jaune ocre a été observé entre 170 et 205°C, probablement causé par la formation de dimère à pont pyrazine. Le composé *cis*-Pt(3,5-lut)(pz)Cl₂ a été chauffé dans l'étuve pendant 30 minutes à 150°C. Le spectre de RMN du proton de ce composé a montré la présence du dimère *trans,trans* correspondant et du composé *trans*-Pt(3,5-lut)₂Cl₂ dont la caractérisation a été publiée (58,87). Pour tous les composés, la décomposition finale est reconnue par une coloration brune foncée à noire, qui survient à des températures assez élevées (270-300°C). Il semble donc que le comportement thermique de ces molécules soit assez complexe. Une étude par DSC et TG pourrait apporter plus de lumière sur ce sujet et devrait être mise en œuvre dans un proche avenir.

3.1.1.2 *trans*-Pt(Ypy)(pz)Cl₂

Les complexes *trans*-Pt(Ypy)(pz)Cl₂ (Ypy = 2-pic, 2,3-lut, 2,4-lut, 2,5-lut, 3,4-lut, 3,5-lut et 2,3,5-col) ont été synthétisés par isomérisation des espèces *cis* correspondantes dans le chloroforme à 40°C. La réaction est très lente (quelques semaines) et le produit est toujours contaminé par le dimère à pont pyrazine d'isomérie *trans,trans* (qui sera discuté plus tard). Le même protocole expérimental effectué pour la préparation du complexe avec la pyridine conduit à un mélange de composés non identifiés. Le spectre du proton était impossible à interpréter. Pour le complexe avec 3-picoline, l'espèce *trans* (reconnue par l'apparition du signal à champ faible des protons H2,6 de la pyrazine avec une constante de couplage ³J(¹⁹⁵Pt-¹H) de 28Hz) se forme. Toutefois, les autres signaux se confondent avec ceux d'autres produits non identifiés.

Une tentative d'isomérisation du complexe *cis*-Pt(2,4-lut)(pz)Cl₂ dans l'acétone a également conduit à la formation du dimère en plus du monomère *trans*. Le pouvoir coordinant du deuxième atome d'azote de la pyrazine reste donc important. Sur ce sujet, deux études antérieures ont rapporté des résultats différents. La première faite sur des complexes de platine avec la pyrazine et ses dérivées méthyles (69) considère que le pouvoir coordinant du deuxième atome d'azote diminue de moitié lorsque le premier est coordonné. La deuxième étude, mise en œuvre sur des composés de ruthénium(II) et (III) (88) indique que le pouvoir coordinant du deuxième azote de la pyrazine est plus fort que dans la molécule libre. Ce phénomène serait causé par la forte rétrodonation Ru→N (pyrazine). En effet, Ru(II) est connu pour former des liens π plus forts avec certains ligands azotés que Pt(II). Dans la série de complexes Pt(Ypy)(pz)Cl₂, le pouvoir coordinant du deuxième atome d'azote semble aussi assez important.

Les complexes *trans*-Pt(Ypy)(pz)Cl₂ (Ypy = 2,6-lut, 2,3,6-col et 2,4,6-col) ont été préparés par une méthode semblable à celle décrite ci-haut pour synthétiser les composés *cis*, mais avec une durée de réaction plus longue, environ 2 heures. Ces trois ligands possèdent un substituant méthyle sur chacune des positions *ortho* et sont très encombrés près du site de coordination. Pourtant, la pyrazine n'est pas un ligand encombrant. La réaction est un peu plus lente avec ces trois ligands. Nous pensons que l'isomère *cis* se forme en premier à cause du plus grand effet *trans* du ligand chloro, mais qu'il subit une isomérisation très rapide à cause de l'encombrement stérique au voisinage du site de coordination. Si le temps de réaction est prolongé, le dimère se forme également.



Les rendements sont assez faibles (27-40%). La mesure des points de décomposition a montré un seul changement entre 170 et 200°C, qui pourrait être attribué à la formation du dimère correspondant. Les températures de décomposition finale varient entre 290 et 295°. Pour le composé avec 2,6-lut, le dimère persiste jusqu'à une température excédant 300°C. Le spectre du proton de l'échantillon (contenant 2,6-lut) ayant subi l'analyse thermique jusqu'à 300°C a révélé la présence du dimère *trans,trans* correspondant.

3.1.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge

L'attribution des modes de vibration interne des dérivés de la pyridine a été faite dans la partie expérimentale tandis que celle des modes de la pyrazine est détaillée au tableau 3.1. La première étude vibrationnelle exhaustive sur la pyrazine a été publiée par Lord *et al.* en 1957 (79). Les modes de vibration ($3N-6=24$ au total) ont été attribués par Simmons et Innes (89) en 1964. L'attribution proposée par ces auteurs a été faite grâce à une étude comparative avec le spectre de la pyrazine- d_4 deutériée. Avec sa symétrie D_{2h} , la pyrazine possède deux modes de symétrie A_u inactifs en infrarouge et en Raman. Les 12 modes de symétries A_g , B_{1g} , B_{2g} et B_{3g} sont actifs en Raman, et les 10 modes de symétries B_{1u} , B_{2u} et B_{3u} , sont actifs en infrarouge. Toutefois, la coordination au platine par l'entremise de l'un des atomes d'azote de la pyrazine, abaisse la symétrie de ce ligand à C_{2v} . Le schéma de corrélation (Schéma 3.1) prévoit le passage à une symétrie A_2 pour les symétries A_u et B_{1g} du groupe ponctuel D_{2h} (90). Cette symétrie A_2 est inactive en infrarouge. Les 21 autres modes, dont trois correspondent à des elongations $\nu(C-H)$, sont actifs pour la pyrazine coordonnée monodentate.

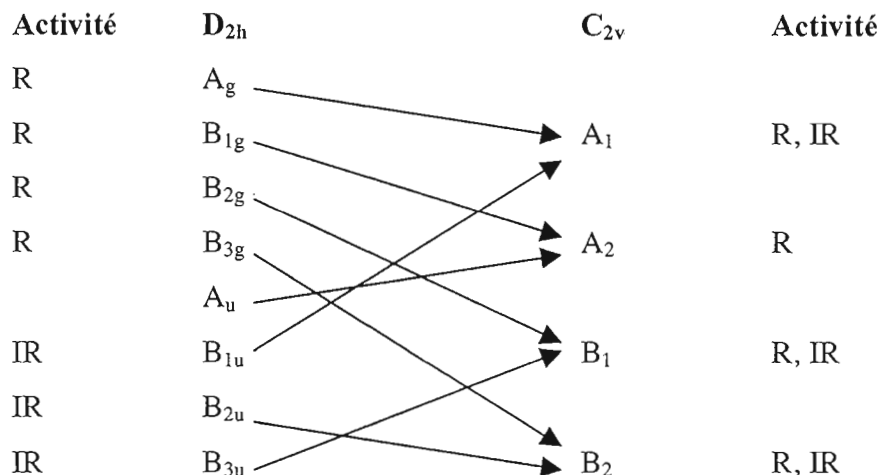
L'attribution des modes de vibration de la pyrazine dans les complexes $Pt(Ypy)(pz)Cl_2$ (tableau 3.1) a été faite sur la base de données de la littérature des complexes *cis*- et *trans*- $Pt(pz)_2Cl_2$ (65). Le symbolisme adopté évoque des modes qui s'apparentent à ceux défini pour la molécule de benzène (79) (fig. A1). Concernant les modes de vibration de la pyridine et de ses dérivés monométhylés, nous nous sommes basés sur l'attribution des complexes $Pt(Ypy)_2Cl_2$ (80). Pour les dérivés de la pyridine di- et triméthylés, nous avons trouvé les fréquences de vibration des molécules libres dans quelques travaux de la littérature (81-83). Seuls les complexes *trans* avec des dérivés de la pyridine comportant un groupement méthyle sur chacun des sites *ortho* ont été étudiés par spectroscopie IR. En effet, seuls ces complexes ont été préparés par réaction directe et ont été obtenus exempts d'impuretés. De plus, le complexe *cis*- $Pt(2-pic)(pz)Cl_2$ n'ayant pas été synthétisés à l'état pur, n'a pas fait l'objet d'une étude en spectroscopie infrarouge.

Tableau 3.1 Principaux modes de vibration de pz dans *cis*- et *trans*-Pt(Ypy)(pz)Cl₂ comparés à *cis*- et à *trans*-Pt(pz)₂Cl₂

<i>cis</i> -Pt(Ypy)(pz)Cl ₂										<i>trans</i> -Pt(Ypy)(pz)Cl ₂			
Ypy	pz	py	3-pic	2,3-lut	2,4-lut	2,5-lut	3,4-lut	3,5-lut	2,3,5-col	pz	2,6-lut	2,4,6-col	2,3,6-col
8a	1590	1591f	1592f	1592m	1590F	1592m	1587f	1590m	1591f	1591	1590f	1592f	1593f
8b	1514	1518tf	1517tf	1518f	1517f	1518tf	1517tf	1518tf		1522	1521tf	1518tf	1519tf
19a	1482	1482f	1481f	1484f	1482f	1485ép	1481f	1481f	1480m	1485		1482f	1483ép
	1467												
19b	1413	1418TF	1418TF	1421TF	1416TF	1416TF	1417TF	1418TF	1416TF	1417	1416F	1415TF	1421TF
	1375	1379f		1372f	1372m	1374ép	1375ép	1335tf	1370f	1406	1406m		
	1341	1348tf		1341tf	1340f	1338F	1339tf		1341tf				
12	1153	1163m	1162m	1158m	1158F	1157F	1158m	1156F	1156m	1158	1157m	1159m	1160m
18a	1118	1120f	1120f	1120m	1118m	1114m	1116m	1117m	1114f	1118	1114f	1118f	1121f
													1113f
14	1077	1075f	1076f	1074f	1071m	1078f	1080m	1076m	1077f	1082	1077f	1077f	1081f
	1072	1071f					1072m			1073		1073f	1076f
1	1013	1014f	1015f	1017f	1016m	1016F	1014m	1014f	1015f	1012	1018tf	1014f	1016f
5	969	962tf	968tf	966f		967f	964f	970f	967tf	969	963tf	968tf	965tf
11*	802	809F	803m	810F	805TF	810F	809TF	815TF	811f	815	837f	814m	813m
								803f			809m	808m	
	739									742			
	721									721			
4	697	695f	692f	695f	696f	694f	695f		694tf	701	696tf	697tf	696f
										693			
6a	653	655f	658f	656f	655m	656f	655f	658m	657f	653	657f	656f	657f
16b	486	486m	483m	487m	485TF	487F	484F	485F	483m	504	502f	483m	504f
	478			476f									
V _(Pt-Cl)		344m	341m	342F	340TF	345F	347m	345TF	346F	344	342F	358m	344m
		333m	335m	335F	331TF	336F	337m	336TF	336F				

(*) Considéré comme mode de vibration 10b dans la référence (65)

Schéma 3.1



Pour la pyrazine, la région $3130\text{-}2980\text{ cm}^{-1}$ comporte les modes de vibration d'élongation $\nu(\text{C-H})$. Trois modes sont prévus dans cette région, mais n'ont pas été attribués. Parmi les 18 modes prévus à plus faible fréquence, 13 ont été observés distinctement. La région $1630\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ contient les modes d'étirement $\nu(\text{C-C})$ et $\nu(\text{C-N})$ couplés aux modes de déformation $\delta(\text{C-H})$ de cette molécule hétérocyclique (8a, 8b, 19a, 19b). Les modes 8a et 8b sont le plus souvent sensibles à la coordination, en particulier le mode 8a. Ceci s'explique par la plus grande rigidité des ligands quand ils sont liés au platine. L'énergie à fournir pour les amener à vibrer doit être plus importante que pour la molécule libre. Ce mode apparaît dans la région $1593\text{-}1587\text{ cm}^{-1}$. Le mode 8b (moins intense) apparaît dans la région $1521\text{-}1517\text{ cm}^{-1}$. Les deux modes 19a et 19b sont observés à plus basse fréquence. Le mode 19b, (intense) apparaît entre 1421 et 1415 cm^{-1} . En géométrie cis, ce mode peut se manifester avec d'autres bandes, dont l'une est proche de 1375 cm^{-1} et l'autre avoisine 1340 cm^{-1} . En configuration trans, seule une bande additionnelle vers 1405 cm^{-1} est observée. La région $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ est caractéristique des modes de déformation dans le plan des anneaux hétérocycliques. Le mode 1 représente la vibration du cycle en entier. Les modes 18a et 12 impliquent des déformations dans le plan du cycle et des liaisons C-H. Dans la région $1000\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, on rencontre le mode 5 de déformation du cycle et des liaisons C-H hors du plan

(appelé mode parapluie). Dans la région $900\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, on retrouve les modes de déformation 4, 11 et 16b hors plan. On rencontre également le mode 6a qui traduit des déformations dans le plan de la pyrazine. Dans la série de composés $\text{Pt}(\text{pz})_2\text{X}_2$ (65), des bandes intenses apparaissant entre $801\text{ et }820\text{ cm}^{-1}$ ont été attribuées au mode 10b. Ce mode (10b) ne fait pas partie des 24 modes internes de la pyrazine. Pour la série $\text{Pt}(\text{Ypy})(\text{pz})\text{Cl}_2$, nous préférons attribuer les bandes d'intensité forte dont la fréquence varie de $837\text{ à }803\text{ cm}^{-1}$, au mode 11 de symétrie B_{2u} (B_2 pour la pyrazine coordonnée monodentate) actif en IR. Il en résulte une absence d'indexation pour des signaux d'intensité faible qui apparaissent vers 740 cm^{-1} .

Pour les dérivés de la pyridine (données disponibles au Chapitre II), la région $3130\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ comprend les modes de vibration d'élongation $\nu(\text{C-H})$ des hétérocycles. À plus basse fréquence, on enregistre (pour $\text{Ypy} \neq \text{pyridine}$) les modes d'élongation $\nu(\text{C-H})$ des groupements méthyle (81), qu'on peut subdiviser en modes asymétriques $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ (environ 2950 cm^{-1}) et symétriques $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ (inférieur à 2930 cm^{-1}). La région $1630\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ comporte les modes (8a, 8b, 19a et 19b) d'étirement $\nu(\text{C-C})$ et $\nu(\text{C-N})$ couplés aux modes de déformation $\delta(\text{C-H})$ des molécules hétérocycliques. Le mode 8a apparaît dans l'intervalle $1627\text{--}1598\text{ cm}^{-1}$. Le mode 8b (moins intense) apparaît dans la région $1583\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$. Les deux modes 19a et 19b sont observés à plus basse fréquence. Le mode asymétrique de déformation des groupements méthyle, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ se trouve aux environs de 1450 cm^{-1} . Le mode symétrique de déformation $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ se manifeste autour de $1390\text{--}1372\text{ cm}^{-1}$. La région $1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ comporte les modes de déformation dans le plan des anneaux hétérocycliques 18a, 18b, 3, 12 et 15, attribués à py et 3-pic. Le mode 1 représente la vibration du cycle en entier. Aucune attribution n'a été faite pour les dérivés de la pyridine di- et triméthylés dans cette région. Dans la région $1000\text{--}900\text{ cm}^{-1}$, les modes rocking des groupements méthyle sont observés. On retrouve dans le domaine $900\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ les modes de déformation hors du plan (4, 11 et 16b), en plus des modes 6a et 6b qui sont des déformations dans le plan des hétérocycles. Le mode 10b, appelé mode parapluie, couvre le domaine $856\text{--}770\text{ cm}^{-1}$ pour les dérivés de la pyridine. Ce mode apparaît parfois comme une bande unique et parfois comme deux bandes dans les complexes $\text{Pt}(\text{Ypy})(\text{pz})\text{Cl}_2$.

Les modes $\nu(\text{Pt-Cl})$, généralement intenses, apparaissent entre $333\text{ et }358\text{ cm}^{-1}$. On observe selon la symétrie de squelette, une bande unique, ou deux bandes distinctes. En effet, pour la

géométrie trans, avec la symétrie D_{2h} du squelette, un seul mode de symétrie B_{3u} est attribué aux vibrations $\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$ (tableau 3.2) (fig. A3). Ces bandes ont été observées entre 342 et 358 cm^{-1} (tableau 3.1). Par contre, en configuration cis (symétrie C_{2v} du squelette) deux modes de symétries A_1 et B_1 sont prévus pour les vibrations d'élongation $\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$ (fig. A2). En effet, deux bandes $\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$ ont été observées entre 331 et 347 cm^{-1} . Donc la spectroscopie IR est une bonne méthode pour déterminer la géométrie des composés, si les produits sont purs.

Tableau 3.2 Modes normaux de vibration $\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$ et $\nu(\text{Pt}-\text{N})$ actifs en infrarouge

Isomère	Symétrie	$\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$	$\nu(\text{Pt}-\text{N})$
<i>trans</i> - $\text{Pt}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$	D_{2h}	B_{3u}	B_{2u}
<i>cis</i> - $\text{Pt}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$	C_{2v}	$A_1 + B_1$	$A_1 + B_1$

Un même raisonnement peut être adopté pour les modes de vibration $\nu(\text{Pt}-\text{N})$. En effet, une bande unique en configuration trans et deux en géométrie cis sont prévues (tableau 3.2). Dans la littérature, ces modes de vibration ont été attribués dans différentes régions. Pour la plupart des complexes $\text{Pt}(\text{II})-\text{NH}_3$ et $\text{Pt}(\text{II})$ -amine, les bandes ont été rapportées autour de 500 cm^{-1} . Par contre, pour les complexes *cis*- et *trans*- $\text{Pt}(\text{pz})_2\text{X}_2$ (65,67) et quelques complexes contenant des dérivés de la pyridine (80), les vibrations ont été assignées à des bandes <300 cm^{-1} . Ces énergies nous semblent faibles pour des élongations $\nu(\text{Pt}-\text{N})$, surtout si cette liaison est de caractère partiellement multiple (possibilité de rétrodonation $\text{Pt} \rightarrow \text{N}$). De plus, ces modes se couplent généralement à d'autres vibrations et pourraient apparaître dans des régions inattendues. Dans la région <300 cm^{-1} , les bandes pourraient aussi correspondre à des vibrations de déformation. Dans deux travaux antérieurs (70,71) conduits dans notre laboratoire, les modes $\nu(\text{Pt}-\text{N})$ avec la pyrazine ont été placés vers 500 cm^{-1} . Dans la présente étude, nous avons décidé de ne pas faire d'attribution pour ces élongations, vu l'ambiguïté qui subsiste sur la question.

3.1.3 Caractérisation par spectroscopie de résonance magnétique multinucléaire

Il y a peu d'études de spectroscopie de résonance magnétique multinucléaire dans la littérature sur des complexes de platine contenant la pyrazine non substituée. Une étude en RMN ^1H a été effectuée sur les complexes de type *trans*- $\text{PtCl}_2\text{L}(\text{pz})$ et *trans,trans*- $\text{LCl}_2\text{Pt}(\mu-$

pz)PtCl₂L (L = phosphine et C₂H₄) (68,69). Le composé ionique *cis,cis*-[Cl(NH₃)₂Pt(μ-pz)Pt(NH₃)₂Cl]Cl₂ et le nitrate correspondant ont été étudiés en spectroscopie RMN ¹H et ¹⁹⁵Pt (66). De plus, les complexes *cis*- et *trans*-Pt(R₂SO)(pz)Cl₂ (70) et *trans,trans*-(R₂SO)Cl₂Pt(μ-pz)Pt(R₂SO)Cl₂ (71) ont été étudiés par spectroscopie RMN ¹H, ¹⁹⁵Pt et ¹³C dans nos laboratoires.

La pyrazine libre est une molécule très symétrique (D_{2h}). Elle laisse apparaître un seul signal en spectroscopie RMN ¹H et ¹³C. Lorsque la pyrazine se lie d'une façon monodentate (fig. 3.2), sa symétrie est abaissée (C_{2v}) et deux différents signaux sont observés en RMN ¹H (H2,6 et H3,5) et deux en RMN ¹³C (C2,6 et C3,5).

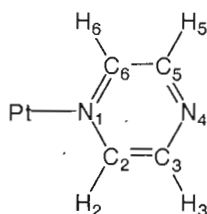


Figure 3.1 La pyrazine coordonnée monodentate de symétrie C_{2v}.

3.1.3.1 Spectroscopie RMN ¹⁹⁵Pt

Les spectres RMN de ¹⁹⁵Pt ont été mesurés dans CDCl₃. Les résultats de cette étude sont montrés au tableau 3.3.

Les fréquences de résonance sont observées dans la même région que celles des complexes de type Pt(Ypy)₂Cl₂ (58). Les déplacements chimiques varient de -2005 à -2033 ppm pour les complexes de géométrie *cis* et de -1946, à -1991 ppm pour les espèces *trans*. Deux composés ont aussi été mesurés dans CD₂Cl₂ (Ypy = 2,5-lut et 3,5-lut) et ils ont été observés à des champs légèrement plus faibles (environ 10-15 ppm).

Les complexes de géométrie *cis* (excepté Pt(2-pic)(pz)Cl₂) et les isomères *trans* contenant les ligands 2,6-lut, 2,3,6-col et 2,4,6-col ont montré un seul signal. Les caractérisations par RMN ¹H et ¹³C ont aussi montré que ces produits sont spectroscopiquement purs. Pour les composés *trans*-Pt(Ypy)(pz)Cl₂ (Ypy = 2-pic, 2,3-lut, 2,4-lut, 2,5-lut, 3,4-lut, 3,5-lut et 2,3,5-col), un second signal attribué au dimère a été observé. Les dimères seront discutés plus loin. La solubilité de *cis*-Pt(3-pic)(pz)Cl₂ était trop faible pour laisser apparaître un signal en

spectroscopie RMN ^{195}Pt .

Tableau 3.3 Déplacements chimiques δ (ppm) en RMN ^{195}Pt des complexes $\text{Pt}(\text{Ypy})(\text{pz})\text{Cl}_2$ et pK_a des dérivés protonés de la pyridine

Ypy	$\text{pK}_a(91)$	cis	trans	$\Delta\delta_{\text{trans-cis}}$
py	5.22	-2012		
3,4-lut	6.46	-2020	-1990	30
3,5-lut	6.15	-2018	-1989	29
		-2008*		
<i>Moy. gr. 1</i>		-2017	-1990	30
2-pic	5.96	-2033	-1993	40
2,3-lut	6.57	-2005	-1966	38
2,4-lut	6.63	-2025	-1988	37
2,5-lut	6.40	-2024	-1991	33
		-2009*		
2,3,5-col	-	-2002	-1964	38
<i>Moy. gr. 2</i>		-2018	-1980	37
2,6-lut	6.72		-1974	
2,4,6-col	7.48		-1965	
2,3,6-col	7.40		-1946	
<i>Moy. gr. 3</i>			-1962	

*Mesuré dans CD_2Cl_2 . Les moyennes n'incluent pas les valeurs dans CD_2Cl_2 .

Les résultats montrent que la résonance apparaît à plus haut champ pour le complexe de géométrie cis que pour son analogue trans. L'écart moyen $\Delta\delta$ entre les signaux des complexes cis et trans est de 35 ppm. Cette valeur semble légèrement plus grande pour les ligands ayant un substituant en position 2 (moy. 37 ppm) que celle pour les ligands n'ayant aucun substituant en position 2 ou 6 (moy. 30 ppm), mais il y a seulement 2 valeurs dans cette dernière catégorie. Pour les complexes $\text{Pt}(\text{Ypy})_2\text{Cl}_2$, la valeur $\Delta\delta$ est d'environ 52 ppm (58). Une différence plus petite dans les complexes mixtes $\text{Pt}(\text{Ypy})(\text{pz})\text{Cl}_2$ pourrait indiquer que la pyrazine forme une liaison π avec le Pt(II) un peu plus forte que dans les composés de la pyridine.

Les déplacements chimiques des composés ne semblent pas être reliés aux pK_a des ligands protonés. En effet, les ligands les plus basiques sont les collidines. Ces derniers devraient donc former une liaison σ plus forte que les autres ligands, ce qui devrait augmenter la densité électronique sur le métal. Les complexes contenant une collidine devraient donc être observés à plus haut champ que les autres. En réalité on observe l'inverse. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que les collidines étudiées ont un substituant sur chacune des position *ortho* et les complexes sont influencés par un important effet de solvant.

L'effet du solvant dans ce cas particulier peut aussi s'appeler effet *ortho*. Le chloroforme est un solvant moins coordinant que l'eau et son effet de solvant devrait donc être plus faible que celui de l'eau. Les complexes ont été classifiés en trois catégories. Le premier groupe contient les ligands n'ayant aucun substituant en position *ortho*. Le deuxième groupe contient les ligands possédant un seul substituant en position *ortho* tandis que le dernier groupe représente les ligands ayant un substituant méthyle sur chaque site *ortho*. Dans un complexe plan carré, les molécules de solvant s'approchent du Pt de chaque côté de son plan de coordination, ce qui augmente la densité électronique sur l'atome de Pt. Le ligand pyridine est majoritairement perpendiculaire au plan du platine. Dans les complexes contenant des dérivés qui comportent un groupement méthyle sur chaque position *ortho*, les substituants $-CH_3$ sont directement situés en haut et en bas du plan de coordination, ce qui réduit l'approche des molécules de solvant. La densité électronique sur le Pt(II) sera alors réduite et son signal de RMN du ^{195}Pt sera observé à plus bas champ. Nous n'avons pas suffisamment de résultats sur les complexes *cis* pour bien observer le phénomène de solvant. D'ailleurs, l'encombrement stérique est un facteur important en géométrie *cis*, ce qui diminue l'importance des autres facteurs.

Les composés *trans* semblent se comporter un peu comme dans l'étude sur les complexes $K[Pt(Ypy)Cl_3]$ (56) dont l'effet de solvant a été discuté dans l'introduction (1.5.1). Le chloroforme ne peut pas être considéré comme un solvant coordinant au même titre que l'eau, mais les doublets libres de ses atomes de chlore peuvent modifier la densité électronique autour du centre métallique. La moyenne des $\delta(^{195}Pt)$ pour les complexes du groupe 1 (aucun $-CH_3$ en position *ortho*) est -1990 ppm, elle est de -1980 ppm pour les complexes du groupe 2 (un $-CH_3$ en position *ortho*) et -1962 ppm pour le groupe 3 (deux $-CH_3$, un sur chaque site *ortho*). Donc les complexes contenant deux substituants en position *ortho* sont observés à

plus bas champ, tandis que ceux ne comportant aucun substituant en position *ortho* sont observés à plus haut champ, comme dans l'étude sur les complexes ioniques $K[Pt(Ypy)Cl_3]$ (56) discutée dans l'introduction. La différence n'est pas très grande entre les groupes 1 et 2, mais elle est plus importante pour le groupe 3. Dans les composés du groupe 3, le solvant ne peut pas s'approcher efficacement de l'atome métallique, ce qui réduit la densité électronique dans le proche environnement du Pt(II), causant un déblindage en RMN du ^{195}Pt . Donc l'effet de solvant (effet *ortho* dans ce cas particulier) peut être observé dans un solvant neutre comme le chloroforme, mais cet effet est moins prononcé que dans un solvant comme l'eau.

Il est intéressant de noter que les complexes dont le dérivé de la pyridine comporte des groupements méthyle aux positions 2 et 3 (2,3-lut, 2,3,5-col et 2,3,6-col) montrent des pics de résonance à champ sensiblement plus faible que les autres complexes de leurs groupes respectifs.

3.1.3.2 Spectroscopie RMN 1H

Les spectres de RMN 1H ont été mesurés dans le chloroforme deutérié. Le signal des protons de la pyrazine libre est observé à 8.585 ppm. Le composée *cis*-Pt(3,5-lut)(pz)Cl₂ est très peu soluble dans ce solvant et les spectres ont été mesurés dans CDCl₃ et CD₂Cl₂. Le complexe contenant 2-pic a aussi été étudié dans CDCl₃ et CD₂Cl₂, car le signal du proton H5 du ligand 2-picoline dans *cis*-Pt(2-pic)(pz)Cl₂ est caché par celui de CHCl₃.

Dans les complexes, les protons de la pyrazine ne sont pas équivalents et deux signaux sont observés. Chaque signal se présente sous forme d'un doublet de doublets (fig. 3.2). Les valeurs observées des constantes de couplage varient de 3.0 à 3.3 Hz pour $^3J(^1H_2-^1H_3)$ et $^3J(^1H_5-^1H_6)$, et de 1.1 à 1.5 Hz pour $^5J(^1H_2-^1H_5)$ et $^5J(^1H_3-^1H_6)$. Un résultat analogue a été observé sur le composé *trans*-Pt(TMSO)(pz)Cl₂ (92), où les signaux de la pyrazine coordonnée se manifestent par un doublet dédoublé chacun avec des constantes de couplage de 3.0 (3J) et 1.2 Hz (aucune explication n'a été fournie sur cette valeur). Sur la figure 3.2, on peut aussi voir le couplage $^3J(^{195}Pt-^1H_{2,6})$ qui sera discuté plus loin.

Suite à la coordination au platine, le signal des protons en position 2 et 6 a montré un déplacement vers les champs faibles. Les différences de déplacements chimiques $\Delta\delta$ ($\delta_{\text{ligand}} - \delta_{\text{molécule libre}}$) entre le ligand et la pyrazine libre sont montrées sur le tableau 3.4. L'influence de

la coordination est plus importante sur les atomes proches du Pt et les signaux des protons H3 et H5 sont peu influencés par la coordination au métal ($\Delta\delta$ proche de 0).

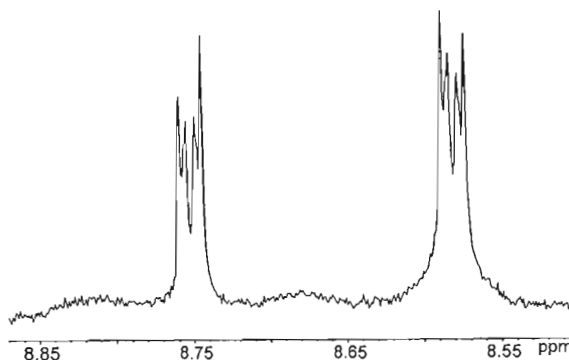


Figure 3.2 : Signaux des protons H2,6 et H3,5 de pz dans *cis*-Pt(3,5-lut)(pz)Cl₂.

Les valeurs $\Delta\delta$ pour H2,6 sont plus petites pour les composés *cis* que pour leurs isomères *trans* (figures A9 et A10). La moyenne de tous les composés mesurés dans le CDCl₃ est 0.183 ppm pour les complexes *cis* et 0.409 ppm pour les *trans*. Donc les protons H2,6 sont plus déblindés dans les composés *trans* que dans les composés *cis*. Ces résultats ne sont pas en accord avec ceux obtenus en RMN du ¹⁹⁵Pt où les isomères *trans* ont aussi été observés à plus bas champ que les *cis*. Les résultats de RMN ¹⁹⁵Pt et ¹H, ont habituellement des tendances inverses. D'autres facteurs sont probablement plus importants dans ces complexes, comme l'effet du solvant. En effet, l'approche de molécules de solvant autour de la molécule de complexe est très différente dans l'une ou l'autre des géométries. L'encombrement stérique en configuration *cis* est beaucoup plus important qu'en géométrie *trans*, où les deux ligands sont très éloignés l'un de l'autre.

Les résultats ont encore été séparés en trois groupes comme dans la section précédente. Le premier groupe contient les ligands n'ayant aucun substituant en position *ortho*, le 2^e groupe est celui où les ligands ont un seul substituant en position *ortho* et le 3^e groupe correspond aux ligands comportant un groupement méthyle sur chacune des positions *ortho*. Comme il y a peu de composés *cis* et aucun dans le 3^e groupe, la discussion portera surtout sur la série des composés *trans*. De plus, en configuration *cis*, l'encombrement stérique joue un rôle plus important que l'effet du solvant.

Tableau 3.4 $\Delta\delta$ (ppm) pour pz et ${}^3J({}^{195}\text{Pt}-{}^1\text{H})$ (Hz) dans les complexes $\text{Pt}(\text{Ypy})(\text{pz})\text{Cl}_2$

Ypy	Géo	H2,6	H3,5	$\Delta(\text{H2,6-H3,5})$	${}^3J(\text{Pt-H2,6})$	${}^4J(\text{Pt-H3,5})$
py	cis	0.158	0.014	0.144	42	
3-pic	cis	0.133	0.005	0.128	45	
3,4-lut	cis	0.302	-0.020	0.322	39	
	trans	0.367	-0.006	0.373	33	
3,5-lut	cis	0.178	-0.005	0.183	39	
	cis*	0.126	-0.004	0.130	42	
	trans	0.360	0.002	0.358	30	
2-pic	cis	0.173	-0.024	0.197		
	trans	0.410	0.004	0.406	33	
2,3-lut	cis	0.174	-0.031	0.205	40	15
	trans	0.419	0.000	0.419	32	
2,4-lut	cis	0.180	-0.036	0.216	39	13
	trans	0.406	-0.011	0.417	31	
2,5-lut	cis	0.165	-0.024	0.189	42	14
	trans	0.407	0.003	0.404	31	
2,3,5-col	cis	0.167	-0.031	0.198	39	
	trans	0.415	-0.003	0.418		
2,6-lut	trans	0.431	-0.001	0.432	33	
2,4,6-col	trans	0.434	-0.009	0.443	34	
2,3,6-col	trans	0.445	-0.001	0.446	33	
Moyenne	cis	0.183	-0.015	0.198	41	
Moyenne	trans	0.409	-0.002	0.411	32	

*Mesuré dans CD_2Cl_2 .

La moyenne des valeurs de $\Delta\delta$ pour les composés trans sont respectivement 0.364 (groupe 1), 0.413 (groupe 2) et 0.437 ppm (groupe 3). Ces résultats (tableau 3.5) montrent qu'en géométrie trans, où les ligands pyrazine et dérivé de la pyridine sont loin l'un de l'autre, la présence de substituants en position *ortho* du ligand pyridine se fait ressentir sur les protons H2,6. Ces résultats peuvent être comparés à ceux observés en RMN du ${}^{195}\text{Pt}$

Tableau 3.5 $\delta(^{195}\text{Pt})$ et $\Delta\delta_{\text{moy}}(^1\text{H})$ (ppm) pour les 3 groupes de complexes *trans*-Pt(Ypy)(pz)Cl₂

Groupe	$\delta(^{195}\text{Pt})$ (Moy.)	$\Delta\delta$ (moy) de H2, H6	$\Delta(\text{H2,6-H3,5})$
1	-1990	0.364	0.366
2	-1980	0.413	0.413
3	-1962	0.437	0.440

Les déplacements chimiques en RMN ^1H des protons du ligand pyrazine sont reliés aux déplacements chimiques observés en RMN du ^{195}Pt . Les protons H2 et H6 de la pyrazine dans les complexes sont observés à plus bas champ pour le groupe 3 de ligands, tout comme les résultats obtenus en RMN ^{195}Pt . On voit aussi que la séparation entre les signaux des deux groupes de protons sur la pyrazine coordonnée est plus grande lorsque le ligand contient deux substituants en position *ortho* (tableau 3.5). Les protons H3,5 sont peu influencés par la coordination (tableau 3.4). Le complexe *cis*-Pt(3,4lut)(pz)Cl₂ semble un peu différent des autres complexes *cis* du groupe 1.

Nos résultats sont un peu différents de ceux obtenus sur les complexes Pt(R₂SO)(pz)Cl₂ (70), mais la nature des ligands sulfoxydes est très différente de celle des dérivés de la pyridine. Pour les complexes Pt(R₂SO)(pz)Cl₂, un déblindage presque similaire a été observé pour les protons H2,6 et H3,5 de la pyrazine dans les deux configurations *trans* ($\Delta\delta_{\text{H2,6}} = 0.244$ et $\Delta\delta_{\text{H3,5}} = 0.225$) et *cis* (un seul complexe *cis*, $\Delta\delta_{\text{H2,6}} = 0.122$ et $\Delta\delta_{\text{H3,5}} = 0.100$). La caractéristique importante qui différencie les composés de notre étude de ceux comportant des dérivés sulfoxyde (70) est l'écart important des déplacements chimiques entre les protons H2,6 et H3,5 dans les composés contenant le ligand Ypy.

Les valeurs des constantes de couplage $^3\text{J}(^{195}\text{Pt}-^1\text{H}_{2,6})$ sont montrées au tableau 3.4. Elles sont plus grandes pour les complexes *cis* (moy. 41 Hz) que pour les analogues de géométrie *trans* (moy. 32 Hz). Ces résultats sont en accord avec les travaux antérieurs publiés sur les composés *cis*- et *trans*-Pt(R₂SO)(pz)Cl₂ (70). Les complexes *cis*- et *trans*-Pt(Ypy)₂Cl₂ (58) ont également montré des constantes de couplage $^3\text{J}(^{195}\text{Pt}-^1\text{H})$ plus grandes pour les isomères *cis* (40-44 Hz) que pour les analogues *trans* (31-35 Hz). Les quelques constantes de couplage $^4\text{J}(^{195}\text{Pt}-^1\text{H}_{3,5})$ enregistrées ont des valeurs comparables à celles rencontrées pour les protons des méthyles en position *ortho* des dérivés de la pyridine dans Pt(Ypy)₂Cl₂ (58).

Le tableau 3.6 montre les valeurs $\Delta\delta$ ($\delta_{\text{ligand}} - \delta_{\text{Ypy libre}}$) pour les signaux en RMN ^1H des protons du dérivé de la pyridine dans les complexes *cis*- et *trans*-Pt(Ypy)(pz)Cl₂. Dans la pyridine, l'ordre des signaux à champs décroissants est H3 et H5 (les plus blindés), H4 et ensuite H2 et H6 (les plus déblindés). Cet ordre s'explique par les formes ioniques de résonance discutées dans l'introduction et par l'effet inductif de l'azote. Des constatations analogues ont été notées sur les protons des groupements méthyle de Ypy. Les δ de ces groupements sont observés à plus haut champ en position *mé*ta et à plus bas champ en position *ortho*.

Lors de la coordination, il y a un déblindage des signaux, indiquant que la densité électronique sur le ligand pyridine est diminuée suite à la coordination au platine. Les protons H2, H4 et H6 des complexes du groupe 1 sont les plus affectés. Les protons H6 du groupe 2 possèdent des $\Delta\delta$ très élevés, surtout en géométrie *cis*. De plus, les protons des groupements méthyle en position 2 et 6 présentent les $\Delta\delta$ les plus grands. Ces protons sont très proches de l'atome de Pt(II) et sont donc très influencés par la coordination.

Il est difficile de faire des comparaisons entre les différents ligands, puisque les effets locaux causés par la présence de substituants -CH₃ en différentes positions affectent les déplacements chimiques. On peut tenter de comparer les $\delta(^1\text{H})$ des groupements -CH₃ en position 2 du groupe 2. Dans les isomères *trans*, ce signal est observé à plus bas champ que celui dans l'isomère *cis*. La différence varie de 0.071 à 0.133 ppm. Cette constatation va dans le même sens que les déplacements chimiques discutés ci-haut pour les protons H2,6 de la pyrazine dans ces complexes.

Si l'on compare les valeurs pour les isomères *trans* dans le groupe 2 avec celles du groupe 3, il semble aussi que les $\Delta\delta$ sont plus grands dans le groupe 3 que dans le groupe 2. Les signaux du groupe 1 semblent en général plus petits que ceux du groupe 2. Le tableau 3.7 montre les moyennes dans différentes catégories de complexes Pt(Ypy)(pz)Cl₂. Donc les résultats de l'effet de la coordination sur le ligand Ypy ressemblent un peu à ceux obtenus en RMN du proton pour le ligand pyrazine.

Tableau 3.6 $\Delta\delta$ ($\delta_{\text{ligand}} - \delta_{\text{Ypy libre}}$) (ppm) en RMN ^1H pour Ypy et $^3\text{J}(\text{Pt}-\text{H})$ (Hz) dans $\text{Pt}(\text{Ypy})(\text{pz})\text{Cl}_2$

Ypy	géo	H2	2Me	H3	3Me	H4	4Me	H5	5Me	H6	6Me	$^3\text{J}(^{195}\text{Pt}-^1\text{H})$
py	cis	0.195		0.156		0.259		0.156		0.195		45
3-pic	cis	0.167			0.021	0.173				0.058		37H2,42H6
3,4-lut	cis	0.267			0.024		0.071	0.090		0.221		36H6
	trans	0.234			0.108		0.063	0.079		0.220		28H6
3,5-lut	cis	0.139			-0.006	0.132			-0.006	0.139		38
	cis*	0.145			0.018	0.171			0.018	0.145		40
	trans	0.191			-0.013	0.085			-0.013	0.191		
2-pic	cis		0.570	0.211		0.176				0.689		
	trans		0.699	0.168		0.099		0.108		0.335		
2,3-lut	cis		0.758		0.101	0.198		0.194		0.720		38
	trans		0.829		0.111	0.132		0.089		0.414		27
2,4-lut	cis		0.532	0.157			0.075	0.188		0.676		42
	trans		0.665	0.135			0.088	0.076		0.285		29
2,5-lut	cis		0.605	0.228		0.181			0.106	0.673		37
	trans		0.730	0.186		0.118			0.092	0.391		31
2,3,5-col	cis		0.744		0.077	0.200			0.089	-		
	trans		0.816		0.077	0.135			0.091	0.439		
2,6-lut	trans		0.878	0.194		0.081		0.194			0.878	
2,4,6-col	trans		0.885	0.211			0.130	0.211			0.885	
2,3,6-col	trans		0.954		0.111	0.135		0.182			1.011	

*Mesuré dans CD_2Cl_2

Tableau 3.7 Moyenne des $\Delta\delta$ (ppm) de Ypy dans les 3 groupes de complexes $\text{Pt}(\text{Ypy})(\text{pz})\text{Cl}_2$

Groupe		H2	2Me	H3	3Me	H4	4Me	H5	5Me	H6	6Me
1	<i>cis</i>	0.192		0.156		0.188		0.123		0.153	
					0.013		0.071		-0.006		
2	<i>cis</i>		0.642	0.181		0.189		0.191		0.690	
					0.089		0.075		0.098		
1	<i>trans</i>	0.213			0.048	0.188		0.079		0.206	
							0.063		-0.013		
2	<i>trans</i>		0.748	0.163		0.121		0.091		0.356	
					0.094		0.088		0.092		
3	<i>trans</i>		0.906	0.203		0.108		0.196			0.925
					0.111		0.130				

Les couplages $^3\text{J}(^{195}\text{Pt}-^1\text{H})$ sont observés et les constantes varient entre 36 et 45 (moy. 39) Hz pour les isomères *cis* et entre 27 et 31 (moy. 29) Hz pour les composés *trans* (tableau 3.6). Ces valeurs sont semblables à celles observées pour le ligand pyrazine. Quelques constantes de couplage du type $^4\text{J}(^{195}\text{Pt}-^1\text{H})$ ont été observés sur les signaux des groupements méthyle en position *ortho* et sur les protons H3,5 de la 2,4,6-collidine. Ce type de couplage n'est pas souvent observé. Les valeurs relevées varient entre 11 et 12 Hz (tableau 3.8), ce qui est conforme à ce qui a été rapporté sur les composés $\text{Pt}(\text{Ypy})_2\text{Cl}_2$ (58).

Tableau 3.8 Quelques constantes de couplage $^4\text{J}(^{195}\text{Pt}-^1\text{H})$ (Hz)

Ypy	Géométrie	$^4\text{J}(^{195}\text{Pt}-^1\text{H}_{2/6-\text{Me}})$	$^4\text{J}(^{195}\text{Pt}-^1\text{H}_{3/5})$
2,5-lut	<i>cis</i>	11	
2,6-lut	<i>trans</i>	11	
2,3,6-col	<i>trans</i>	11/11	
2,4,6-col	<i>trans</i>	12	11

3.1.3.3 Spectroscopie RMN ^{13}C

L'étude RMN ^{13}C a été faite dans CDCl_3 . Le signal de la pyrazine libre est observé à

145.07 ppm. Le spectre du complexe *cis*-Pt(3,5-lut)(pz)Cl₂ a été mesuré dans CD₂Cl₂ à cause de sa trop faible solubilité dans le chloroforme. Le signal de la pyrazine dans CD₂Cl₂ est observé à 145.49 ppm.

Les résultats pour le ligand pyrazine sont montrés sur le tableau 3.9. Aucune comparaison ne peut être faite entre les composés *cis* et ceux de configuration *trans*, parce que les dérivés de la pyridine ne sont pas les mêmes. En effet, les composés *trans* résultant des réactions d'isomérisation n'ont pas été étudiés en spectroscopie RMN ¹³C. Ces complexes n'ont pas présenté une pureté suffisante, car ils contenaient du dimère à pont pyrazine. Les complexes *cis* et *trans* avec la 2-picoline n'ont pas été étudiés en spectroscopie RMN ¹³C, puisqu'ils n'ont pas été préparés à l'état pur. Les complexes *cis* de la pyridine et de la 3-picoline sont très faiblement solubles, ils n'ont pu être étudiés en spectroscopie RMN ¹³C.

Généralement, les atomes situés près du platine(II) (ici C2 et C6) sont plus déblindés suite à la coordination au métal que les atomes qui en sont plus éloignés (ici C3 et C5). Comme les constantes de couplage d'un composé *cis* ne semblaient pas en accord avec nos prévisions, nous avons entrepris une étude de corrélation ¹H et ¹³C pour le composé dans *cis*-Pt(2,5-lut)(pz)Cl₂ afin d'établir d'une façon univoque l'attribution des signaux C2,6 et C3,5 de la pyrazine. Cette étude est très longue à cause de la faible solubilité de ces complexes. Contrairement à toute attente, le résultat obtenu suggère que les carbones C3 et C5 sont plus déblindés que les C2 et C6 (fig. A21), en dépit de leur position plus éloignée de l'atome d'azote coordonné au platine.

Une étude de corrélation hétéroatomique ¹H-¹³C sur le complexe *trans*-Pt(2,6-lut)(pz)Cl₂ (fig. A22) a montré un déblindage plus important des carbones C2,6 que C3,5. Les valeurs des constantes de couplage J(Pt-C) pour les composés *trans* sont en accord avec ce résultat. Le calcul des différences de déplacement chimique sont montrée au tableau 3.9. L'écart des déplacements chimiques entre les carbones C3,5 et C2,6 ($\Delta(C3,5-C2,6)$) est donc positif dans les composés *cis* (0.88 à 1.45 ppm) et il est négatif et de valeur absolue moins importante dans les composés *trans* (-0.63 à -0.72 ppm) (figures A15 et A16). En comparant les deux groupes de composés *cis*, l'écart entre les deux signaux $\Delta(C3,5-C2,6)$ est un peu plus grand pour le groupe 2 comme observé en RMN du ¹H.

Ces résultats sont très intéressants et assez novateurs. En effet, l'ordre d'apparition des

signaux des carbones C2,6 et C3,5 n'est pas le même pour les complexes *cis* que pour les espèces *trans* jusque là isolés. Cette étude va se poursuivre, et lorsqu'un plus grand nombre d'isomères *trans* sera disponible avec une plus grande pureté, une discussion plus rigoureuse pourra en découler.

Tableau 3.9 $\Delta\delta = \delta_{\text{ligand}} - \delta_{\text{pyrazine libre}}$ (ppm) en RMN ^{13}C de pz dans $\text{Pt}(\text{Ypy})(\text{pz})\text{Cl}_2$

Ypy	Géométrie	C2,6	C3,5	Moyenne	$\Delta(\text{C3,5-C2,6})$
3,4-lut	<i>cis</i>	1.93	2.81	2.37	0.88
3,5-lut*	<i>cis</i>	1.55	2.83	2.19	1.28
2,3-lut	<i>cis</i>	1.45	2.82	2.14	1.37
2,4-lut	<i>cis</i>	1.44	2.80	2.12	1.36
2,5-lut	<i>cis</i>	1.36	2.81	2.09	1.45
2,3,5-col	<i>cis</i>	1.41	2.76	2.09	1.35
2,6-lut	<i>trans</i>	2.33	1.70	2.00	-0.63
2,4,6-col	<i>trans</i>	2.37	1.68	2.03	-0.69
2,3,6-col	<i>trans</i>	2.41	1.69	2.05	-0.72

*Mesuré dans CD_2Cl_2

Signalons quand même que les moyennes des déplacements chimiques pour les atomes de carbone C2,6 et C3,5 du ligand pyrazine prennent des valeurs similaires, quel que soit le type de complexe (*cis* ou *trans*, comportant ou non des groupements méthyle en *ortho*). Toutefois, le complexe avec la 3,4-lutidine se démarque un peu des autres complexes par un déblindage un peu plus important du signal des carbones 2 et 6.

Les constantes de couplage ne sont pas faciles à déterminer, car les solubilités des composés sont faibles et le bruit de fond des spectres est assez important même après une longue période d'accumulation. Les complexes *trans* sont souvent un peu plus solubles que les isomères *cis*. Le tableau 3.10 montre les valeurs calculées pour quelques complexes *trans*. Les valeurs de $^3\text{J}(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C3,5})$ varient de 24 à 29 Hz, tandis que les constantes $^2\text{J}(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C2,6})$ mesurées sont 14 et 15 Hz. Aucune constante de couplage n'a été rapportée dans la littérature entre le Pt et les C de la pyrazine. Les valeurs ^3J observées ressemblent un peu à celles publiées pour les dérivés *trans* de la pyridine (58). Ces valeurs dépendent

habituellement de la géométrie du complexe. L'étude menée sur la famille de complexes $\text{Pt}(\text{Ypy})_2\text{Cl}_2$ (58), a révélé des valeurs de 2J plus faibles que celles de 3J . Il semblerait que les orbitales des atomes C2 et C6 en position *ortho* n'aient pas une bonne orientation pour produire un fort couplage avec le platine.

Un seul complexe de géométrie *cis* a montré un couplage avec le ^{195}Pt . La constante de couplage $^3J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C}3,5)$ dans le complexe *cis*- $\text{Pt}(2,5\text{-lut})(\text{pz})\text{Cl}_2$ est de 42 Hz, environ la même valeur que celle rencontrée pour les complexes *cis*- $\text{Pt}(\text{Ypy})_2\text{Cl}_2$ (58) et *cis*- $\text{Pt}(\text{amine})_2\text{Cl}_2$ (93-94).

Tableau 3.10 $^3J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C})$ et $^2J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C})$ (Hz) pour $\text{Pt}(\text{Ypy})(\text{pz})\text{Cl}_2$

Ypy	géométrie	$^3J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C}3,5\text{pz})$	$^2J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C}2,6\text{pz})$
2,5-lut	<i>cis</i>	42	
2,6-lut	<i>trans</i>	24	14
2,3,6-col	<i>trans</i>	29	15
2,4,6-col	<i>trans</i>	26	

Les résultats sur les ligands dérivés de la pyridine seront maintenant discutés. Un déplacement vers les champs faibles (tableaux 3.11) a été observé. Donc la coordination abaisse la densité électronique sur le ligand. Il est difficile de faire des comparaisons, car il n'y a pas suffisamment de données. Il n'y a aucun ligand où on a mesuré les isomères *cis* et *trans*. Les effets locaux causés par la présence de substituants à différentes positions sur le noyau aromatique sont importants. La présence d'un groupement $-\text{CH}_3$ augmente le déblindage du C lié à ce groupement. On peut examiner la moyenne des $\Delta\delta$ pour chaque atome de carbone (tableau 3.11). Pour les groupements $-\text{CH}_3$, la valeur moyenne de $\Delta\delta$ est 2.48 ppm lorsque le groupement est en position *ortho* et est plus petite lorsque ce groupement est en position *méta* (moy. 0.67 ppm) ou *para* (moy. 0.11 ppm). Par contre, les valeurs moyennes de $\Delta\delta$ semblent assez uniformes pour les cinq carbones du cycle aromatique (moyenne entre 3.13 et 3.79 ppm). Les valeurs pour C3 et C5 sont souvent plus élevées (même ceux qui ne portent pas de substituant) que ceux qui sont aux positions 2 et 6 qui sont beaucoup plus proches du platine, chose qui n'était pas prévue. La valeur moyenne des $\Delta\delta$ pour C3 est en fait la plus grande, suivie de la moyenne pour le C6. Une étude plus

approfondie de densité électronique sur ces atomes devrait être entreprise pour tenter d'émettre une explication sur ces variations.

Tableau 3.11 $\Delta\delta$ (ppm) en RMN ^{13}C pour Ypy dans $\text{Pt}(\text{Ypy})(\text{pz})\text{Cl}_2$

Ypy	Géo.	C2	2Me	C3	3Me	C4	4Me	C5	5Me	C6	6Me
3,4-lut	<i>cis</i>	2.00		4.18	0.41	5.00	0.33	2.87		2.51	
3,5-lut*	<i>cis</i>	2.50		4.20	0.04	3.89		4.20	0.04	2.50	
2,3-lut	<i>cis</i>	2.87	1.72	4.52	1.02	2.65		2.90		4.53	
2,4-lut	<i>cis</i>	2.13	1.99	3.72		3.54	0.18	3.52		3.75	
2,5-lut	<i>cis</i>	3.09	2.23	3.96		2.99		4.53	0.07	3.78	
2,3,5-col	<i>cis</i>	2.91	1.75	4.54	1.01	3.04		3.82	0.03	3.76	
2,6-lut	<i>trans</i>	3.73	3.09	3.05		2.11		3.05		3.73	3.09
2,4,6-col	<i>trans</i>	3.05	2.95	3.18		3.38	-0.18	3.18		3.05	2.95
2,3,6-col	<i>trans</i>	3.67	2.90	3.49	1.21	2.89		2.84		3.86	3.20
Moyenne		3.13	2.48	3.79	0.67	3.31	0.11	3.38	0.06	3.71	3.08

* Mesuré dans CD_2Cl_2 .

Aucune corrélation entre les déplacements chimiques en RMN ^{195}Pt et ^{13}C ne peut être faite. Les carbones en *ortho* présentant les plus grands $\Delta\delta$, devraient correspondre aux complexes présentant les plus hauts champs en RMN du ^{195}Pt . Ceci n'a pas été observé dans la série des complexes étudiés.

Quelques constantes de couplage ont été mesurées sur les composés les plus solubles. Ces constantes sont montrées au tableau 3.12.

Pour les composés *trans*, la moyenne des valeurs $^3J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C})$ est de 25 Hz pour les C3 et C5, tandis que la moyenne pour les groupements $-\text{CH}_3$ en position *ortho* est de 27 Hz. Des valeurs $^3J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C})$ variant entre 30 et 38 Hz pour les couplages avec C3 et C5 ont été publiées pour les composés *trans*- $\text{Pt}(\text{Ypy})_2\text{X}_2$ (58). Les couplages avec les groupements $-\text{CH}_3$ en position *ortho* étaient cachés par d'autres signaux. Pour les complexes ioniques $\text{K}[\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_3]$ étudiés dans D_2O , les constantes de couplage $^3J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C})$ avec C3/C5 sont plus faibles (moyenne de 30 Hz) lorsque le dérivé de la pyridine comporte des méthyles en 2 et en 6, que lorsque les deux positions 2 et 6 sont libres (moyenne de 42 Hz). Pour le

groupement $-\text{CH}_3$ en position *ortho* (56), les constantes de couplage $^3J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C})$ sont dans tous les cas plus faibles, elles varient de 22 à 31 Hz.

Tableau 3.12 $^3J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C})$ (Hz) pour quelques complexes $\text{Pt}(\text{Ypy})(\text{pz})\text{Cl}_2$

Ypy	2,6-lut	2,3,6-col	2,4,6-col	2,5-lut
Géométrie	trans	trans	trans	cis
$^3J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C2Me})$	27			30
$^3J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C6Me})$	27	27		
$^3J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C3})$	24		26	39
$^3J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C5})$	24	27	26	

Les couplages avec C2 et C6 sont généralement difficiles à mesurer. Nous avons observé une constante de couplage $^2J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C2/C6})$ avec un seul composé trans (Ypy=2,6-lut), et elle est de 14 Hz. Pour les complexes $\text{Pt}(\text{Ypy})_2\text{X}_2$ (58) le couplage 2J n'a pas été observé. Il semblerait que les orbitales des atomes C2 et C6 n'ont pas une bonne orientation pour produire un fort couplage avec le platine.

Il faudrait compléter l'étude, surtout sur les composés cis pour comparer les résultats à ceux des isomères trans. La RMN du ^{13}C permet habituellement de déterminer l'isomérisation des complexes de platine, puisque les constantes de couplage sont généralement plus grandes pour les isomères cis que pour les analogues trans. L'acétone et le DMF seraient probablement de meilleurs solvants que le chloroforme, mais présentent un plus grand risque d'isomériser les composés cis en trans. Une étude à plus haute température dans le chloroforme pour augmenter la solubilité ne serait pas la meilleure solution, puisque le chauffage accélère l'isomérisation et la dimérisation. Une étude plus approfondie devrait être entreprise pour augmenter la solubilité de ces complexes, afin de tirer plus d'informations des spectres de RMN du ^{13}C . Nous avons fait quelques essais dans un bain à ultrasons, cette technique pourrait éventuellement augmenter légèrement la solubilité.

3.2 Les dimères $\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_2$

3.2.1 Synthèse des complexes

Les dimères à pont pyrazine ont été préparés par la réaction en milieu aqueux de $\text{K}[\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_3]$ (où Ypy = 2-pic, 2,3-lut, 2,4-lut, 2,5-lut, 3,4-lut, 3,5-lut et 2,3,5-col) avec la pyrazine dans les mêmes conditions que celles décrites ci-haut pour former les monomères, mais dans des proportions Pt/pz de 2:1. Ces réactions produisent après 2 jours d'agitation, un précipité qui est un mélange contenant des monomères cis et trans et des dimères d'isoméries différentes. Le mélange est chauffé sous reflux dans le dichlorométhane pendant 5 à 15 jours. La caractérisation par RMN du produit isolé a montré la présence d'un seul composé, identifié comme étant un dimère à pont pyrazine de géométrie trans-trans. Le dimère isolé est l'espèce la plus stable dans ces conditions expérimentales, sauf dans le cas de la 2-picoline et de la 3,4-lutidine où une évolution ultérieure a été observée après cinq jours sous reflux dans le dichlorométhane. Le résultat est dans ces deux cas un mélange de composés non identifiés. Le produit de la réaction avec la pyridine est trop peu soluble pour être analysé par spectroscopie de résonance magnétique multinucléaire. Le produit avec 3-picoline se décompose rapidement lors du chauffage dans le dichlorométhane, le dimère correspondant n'a pu être isolé. Les rendements (tableau 3.13) varient entre 33 et 69% pour l'ensemble des complexes dimères. Il est aussi possible d'utiliser le chloroforme (chauffé à 40°C) pour préparer ces dimères.

Tableau 3.13 Rendements (%) et points de décomposition (°C) des complexes $\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_2$

Ypy	rendement	déc.	Ypy	rendement	déc. (°C)
3,4-lut	70	240-265	2-pic	41	185-210
3,5-lut	64	255-275	2,3-lut	41	275
2,6-lut	42	> 300	2,4-lut	69	255-265
2,3,6-col	10	280	2,5-lut	33	255
2,4,6-col	21	295	2,3,5-col	20	245

Une autre façon d'obtenir les dimères consiste en un chauffage à 220°C des monomères cis

correspondants. Pour Ypy = py, 2-pic et 3-pic, le produit du chauffage est trop peu soluble dans les solvants ordinaires pour être étudié.

Les réactions de $K[Pt(Ypy)Cl_3]$ (Ypy = 2,6-lut, 2,3,6-col et 2,4,6-col) avec la pyrazine dans les proportions 2:1 dans NaCl 0.1M a conduit après cinq jours sous agitation aux dimères $Cl_2(Ypy)Pt(\mu-pz)Pt(Ypy)Cl_2$. Le produit de la réaction avec la 2,6-lutidine est un mélange comportant le dimère et le monomère trans qui sont de solubilités différentes dans le dichlorométhane. Un lavage avec ce solvant permet de dissoudre le monomère et de récupérer le dimère $Cl_2(2,6-lut)Pt(\mu-pz)Pt(2,6-lut)Cl_2$. Le produit de la réaction avec la 2,3,6-collidine s'accompagne toujours d'une décomposition partielle du produit. Mais le dimère peut être isolé, car il est soluble dans le dichlorométhane. Une dissolution dans ce solvant, suivie d'une filtration, permet d'éliminer la partie décomposée. Le rendement de cette réaction (10%) est faible.

Les rendements sont plus importants pour les complexes où le dérivé de la pyridine ne comporte pas de substituant en position *ortho* (moy. 67%) que pour ceux qui comportent un méthyle en position 2 (46%). Les ligands qui contiennent des méthyles en 2 et 6 donnent les rendements les plus petits (moy. 21%). Les points de décomposition sont élevés et semblables pour toute la série de composés, avec une stabilité légèrement plus importante pour les dimères comportant un dérivé de la pyridine substitué à la fois en 2 et en 6.

3.2.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Les spectres des dimères $Cl_2(Ypy)Pt(\mu-pz)Pt(Ypy)Cl_2$ se distinguent de ceux des monomères $Pt(Ypy)(pz)Cl_2$ par l'absence de modes symétriques. En effet, seuls les modes de la pyrazine libre sont actifs dans le dimère (fig. 3.3) où la pyrazine présente la même symétrie (D_{2h}) que dans la molécule libre (fig. 3.3). Dix modes de symétries B_{1u} , B_{2u} et B_{3u} sont actifs, dont deux correspondent à des elongations $\nu(C-H)$ aromatique. Parmi les huit restants à plus basse fréquence, sept ont été observés distinctement dans les complexes dimères (tableau 3.14).

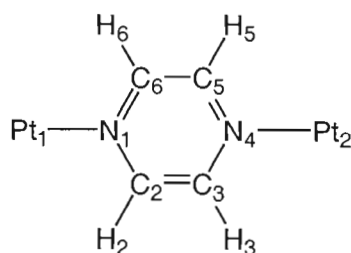


Figure 3.3 La pyrazine de symétrie D_{2h} formant un pont dans le dimère.

Les vibrations intenses vers 800 cm^{-1} ont été attribuées au mode 11 de symétrie B_{2u} . L'obtention de ces bandes intenses pour les complexes dimères apporte une preuve additionnelle pour l'attribution faite au mode 11 des bandes apparaissant dans la même région pour les monomères. En effet, le mode 10b proposé dans la série de composés $\text{Pt}(\text{pz})_2\text{X}_2$ (65) pour des bandes avoisinant 800 cm^{-1} , étant de symétrie B_{3g} , n'est pas actif en infrarouge pour la pyrazine de symétrie D_{2h} dans le dimère. Notre attribution semble donc préférable. Toutefois, un abaissement de la symétrie à l'état solide est possible, ce qui rendrait le mode 10b actif en infrarouge.

Les modes d'élongation $\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$ sont généralement intenses et une seule bande est observée entre 331 et 357 cm^{-1} . Le fait qu'on observe une bande unique, plaide en faveur d'une géométrie trans,trans pour les complexes de la série (fig. A4).

Tableau 3.14 Principaux modes de vibration de pz dans $\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_2$
et dans $\text{K}_2[\text{Cl}_3\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{PtCl}_3]$

Mode	Sym	2,3-lut	2,4-lut	2,5-lut	3,5-lut	2,6-lut	2,4,6-col	2,3,5-col	2,3,6-col	$\text{K}_2[\text{Cl}_3\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{PtCl}_3]$
19b	B_{3u}	1421TF 1403f	1431TF 1413ép	1423F	1427F 1419m	1417F 1406m	1428TF 1411m	1428TF 1421m	1426TF	1428TF
18a	B_{1u}	1169m	1167m	1171f	1171m	1167m	1167m	1171m	1170m	1169m
12	B_{1u}		1117f	1110f	1112m	1111f	1113f	1112f	1111f	1109f
14	B_{3u}	1094f	1093f	1096f	1094m	1093f	1093f	1098f	1094f	1099f
15	B_{3u}		1021f	1018m	1021m		1015ép	1021ép	1014f	1017tf
11	B_{2u}	825F 815m	829ép	818TF 802ép	819F 802ép	837m 819w	831m 819f	830ép 823F	823F	830F 814ép
16b	B_{2u}		526f	527f			523tf		529f	522m
$\nu(\text{Pt-Cl})$		339F	345TF	344m	344TF	340F	357m	347TF	344TF	335TF 331TF

N.B. L'étude du complexe $\text{K}_2[\text{Cl}_3\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{PtCl}_3]$ sera présentée en fin de chapitre (Sect. 3.3).

3.2.3 Caractérisation par spectroscopie de résonance magnétique multinucléaire

Les protons et les carbones de la pyrazine dans le dimère se manifestent par un signal unique respectivement en spectroscopies RMN ^1H et ^{13}C , à cause de la haute symétrie (D_{2h}) de la pyrazine (fig. 3.3). Tous les spectres RMN des composés $\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_2$ ont été mesurés dans CDCl_3 .

3.2.3.1 Spectroscopie RMN ^{195}Pt

En RMN du ^{195}Pt , chaque composé a montré un signal unique indiquant une bonne pureté des produits (aussi confirmée par RMN ^1H et ^{13}C). Notons qu'une seule résonance signifie que la configuration autour des deux atomes de Pt du dimère est la même. Les résultats de cette étude sont regroupés dans le tableau 3.15.

Les valeurs des déplacements chimiques sont dans la même région que celles obtenues pour les monomères et les complexes $\text{Pt}(\text{Ypy})_2\text{Cl}_2$ (58). Pour le même dérivé de la pyridine, le signal du dimère est toujours observé à champ plus faible que celui du monomère trans. La différence entre les deux espèces varie entre 13 et 25 ppm (tableau 3.15). Les signaux des dimères contenant 2,3,6-col et 2,4,6-col paraissent à des champs encore plus faibles que pour les espèces monomères analogues. Le spectre du complexe $\text{Cl}_2(2,6\text{-lut})\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{Pt}(2,6\text{-lut})\text{Cl}_2$ n'a pas été enregistré à cause de sa trop faible solubilité.

Les signaux des dimères où le dérivé de la pyridine ne comporte pas de substituant en position *ortho* (groupe 1) sont à champ légèrement plus haut (moy. -1972 ppm) que ceux des dimères où le dérivé de la pyridine comporte un seul groupement méthyle en position 2 (moy. -1969 ppm) (tableau 3.15). Les ligands comportant deux substituants en position *ortho* (groupe 3) sont observés à champ plus faible (moy. -1933 ppm).

La même explication que celle suggérée pour les monomères est encore valable pour ces composés. L'approche des molécules de solvant est plus limitée par la présence de groupements méthyle en position *ortho*, ce qui réduit la densité électronique sur l'atome de platine pour les complexes du groupe 3.

Tableau 3.15 δ (ppm) en RMN ^{195}Pt des dimères et des monomères trans

Ypy	δ (dimère)	δ (monomère trans)	$\Delta\delta$ (dim. – mono.)
3,4-lut	-1971	-1990	19
3,5-lut	-1972	-1989	17
<i>Moy. gr. 1</i>	-1972	-1990	18
2-pic	-1977	-1993	16
2,3-lut	-1953	-1966	13
2,4-lut	-1972	-1988	16
2,5-lut	-1973	-1991	18
2,3,5-col	-1946	-1964	18
<i>Moy. gr. 2</i>	-1964	-1980	16
2,3,6-col	-1921	-1946	25
2,4,6-col	-1945	-1965	20
<i>Moy. gr. 3</i>	-1933	-1956	23

3.2.3.2 Spectroscopies RMN ^1H

Les deux azotes de la pyrazine dans le dimère sont coordonnés, il s'en suit un important appauvrissement de la densité électronique au sein de l'hétérocycle. Le calcul de la différence de déplacements chimiques ($\Delta\delta = \delta_{\text{ligand}} - \delta_{\text{pyrazine libre}}$) a révélé un déblindage important de l'unique signal des protons (tableau 3.16) (fig. A11).

La moyenne de différence de déplacement chimique des protons de la pyrazine pour tous les complexes est 0.496 ppm. Pour les dimères $\text{Cl}_2(\text{R}_2\text{SO})\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{Pt}(\text{R}_2\text{SO})\text{Cl}_2$ (71), cette moyenne est 0.523 ppm. Pour les composés $\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_2$, la valeur moyenne de $\Delta\delta$ augmente du groupe 1 au groupe 3. Pour le groupe 1 où le dérivé de la pyridine ne comporte aucun substituant aux positions 2 et 6, $\Delta\delta$ est plus petit (moy. 0.450 ppm) et est le plus grand pour le groupe 3 (moy. 0.524 ppm). Pour le groupe 2, $\Delta\delta$ se retrouve à des valeurs intermédiaires (moy. 0.498 ppm). Cet ordre de l'évolution vers des champs plus faibles est le même qu'en spectroscopie RMN ^{195}Pt . Des résultats similaires ont été obtenus pour les monomères (tableau 3.4).

Tableau 3.16 $\Delta\delta$ (ppm) et constantes de couplage (Hz) dans $\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_2$

Ypy	$\Delta\delta$	$^3\text{J}(^{195}\text{Pt}-^1\text{H})$	$^4\text{J}(^{195}\text{Pt}-^1\text{H})$
3,4-lut	0.453	27	5
3,5-lut	0.447	33	6
<i>Moy. groupe 1</i>	<i>0.450</i>	<i>30</i>	<i>5.5</i>
2-pic	0.504	33	5
2,3-lut	0.507	33	5
2,4-lut	0.485	30	5
2,5-lut	0.495	28	5
2,3,5-col	0.499	32	5
<i>Moy. groupe 2</i>	<i>0.498</i>	<i>31</i>	<i>5</i>
2,6-lut	0.530		
2,3,6-col	0.531	30	5
2,4,6-col	0.511	28	5
<i>Moy. groupe 3</i>	<i>0.524</i>	<i>29</i>	<i>5</i>

La distribution des différents isotopes de platine dans les dimères a été examinée. Il y a trois types d'isomères isotopiques. Nous avons assumé qu'un tiers des atomes métalliques correspondait à l'isotope ^{195}Pt (spin $I = 1/2$), tandis que les deux autres tiers correspondaient aux autres isotopes de spin nul. Le premier type de dimères (I) contient deux atomes de Pt ayant un spin nul et la proportion de ces molécules est 44.5%. Le signal en RMN ^1H ne présente aucun couplage et il constitue le pic central. Le second type de molécule (II) est l'isotopomère qui contient deux atomes de ^{195}Pt et cette espèce est peu abondante (11%). Les protons de ces complexes se couplent avec les deux atomes de platine (^3J et ^4J). Les dimères de type III sont ceux qui contiennent un isotope ^{195}Pt et un autre ayant un spin nul. Leur abondance est de 44.5%. Dans ce cas, les protons de la pyrazine, toujours géométriquement équivalents, ne sont pas équivalents vis-à-vis des deux atomes de platine de spins nucléaires différents.

Les diagrammes de couplage sont montrés sur la fig. 3.4 pour les dimères de type II et III. Pour le type II qui contient deux ^{195}Pt , on devrait observer un doublet de doublets. Le premier

doublet est un couplage $^3J(^{195}\text{Pt1}-^1\text{H}_{2,6})$ et $^3J(^{195}\text{Pt2}-^1\text{H}_{3,5})$ et le deuxième doublet est un couplage $^4J(^{195}\text{Pt1}-^1\text{H}_{3,5})$ et $^4J(^{195}\text{Pt2}-^1\text{H}_{2,6})$ (voir numérotation fig. 3.3). Les constantes 3J sont habituellement plus grandes que les 4J (fig. 3.4a). La proportion de ces molécules est petite (11%).

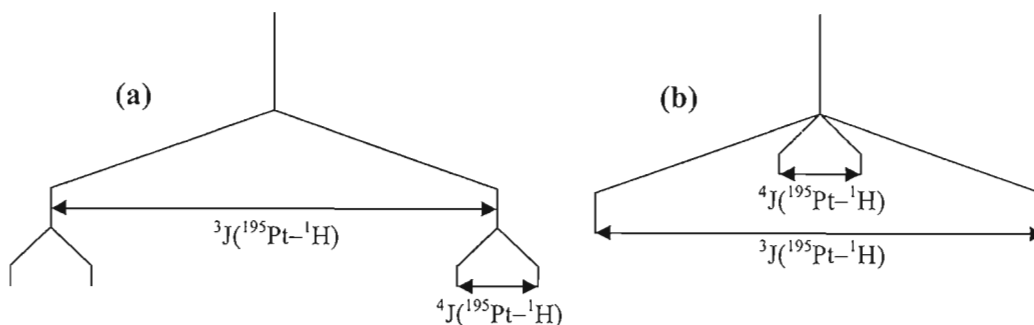


Figure 3.4 Couplage dans le dimère contenant (a) deux atomes ^{195}Pt (type II) et (b) un seul atome ^{195}Pt (type III).

Les dimères de type III, d'abondance importante (44.5%), contiennent un seul isotope ^{195}Pt , leur diagramme de couplage est très différent. Nous allons assumer que le ^{195}Pt est proche de C2 et C6. Les protons en position 2 et 6 se couplent avec ^{195}Pt pour produire un doublet avec une constante de couplage $^3J(^{195}\text{Pt1}-^1\text{H}_{2,6})$. Les protons en position 3 et 5 se couplent avec une constante $^4J(^{195}\text{Pt1}-^1\text{H}_{3,5})$ dont la valeur est généralement plus petite (fig. 3.4b). Il n'y a pas de couplage avec le 2^e atome de Pt. Un diagramme schématisant le signal de RMN ^1H de la pyrazine pour les 3 types d'isomères isotopiques est montré sur la figure 3.5.

Ces types de couplage n'ont jamais été discutés dans la littérature, mais il y a peu de travaux publiés sur des complexes dimères de platine à pont pyrazine. Les deux patrons de couplage des dimères de type II et III, se superposent au signal unique de ceux du type I qui ne contient aucun isotope ^{195}Pt (44.5%).

Le doublet dédoublé occasionné par les complexes de type II sera difficile à discerner à cause de la faible proportion de cette espèce et de sa multiplicité. De plus, ces complexes ne sont pas très solubles. Les signaux des couplages de l'espèce III sont un peu plus intenses, mais le couplage 3J est observé au centre des doublets dédoublés de l'espèce II. Il en résulte un élargissement des pics satellites des couplages de l'espèce II et du 3J de l'espèce III. En pratique, il est un peu plus facile d'observer le couplage 4J de l'espèce III, qui est observé très

près du signal central (fig. 3.5). Comme la largeur du signal central est assez grande et que la valeur de 4J est relativement petite, la précision n'est pas très bonne. De plus, l'effet de la relaxation anisotrope des déplacements chimiques (csa) (40) qui diminue fortement l'intensité de tous les signaux résultant de ce couplage avec ^{195}Pt est un autre facteur important qui compromet la visibilité de tous ces types de couplage avec ^{195}Pt .

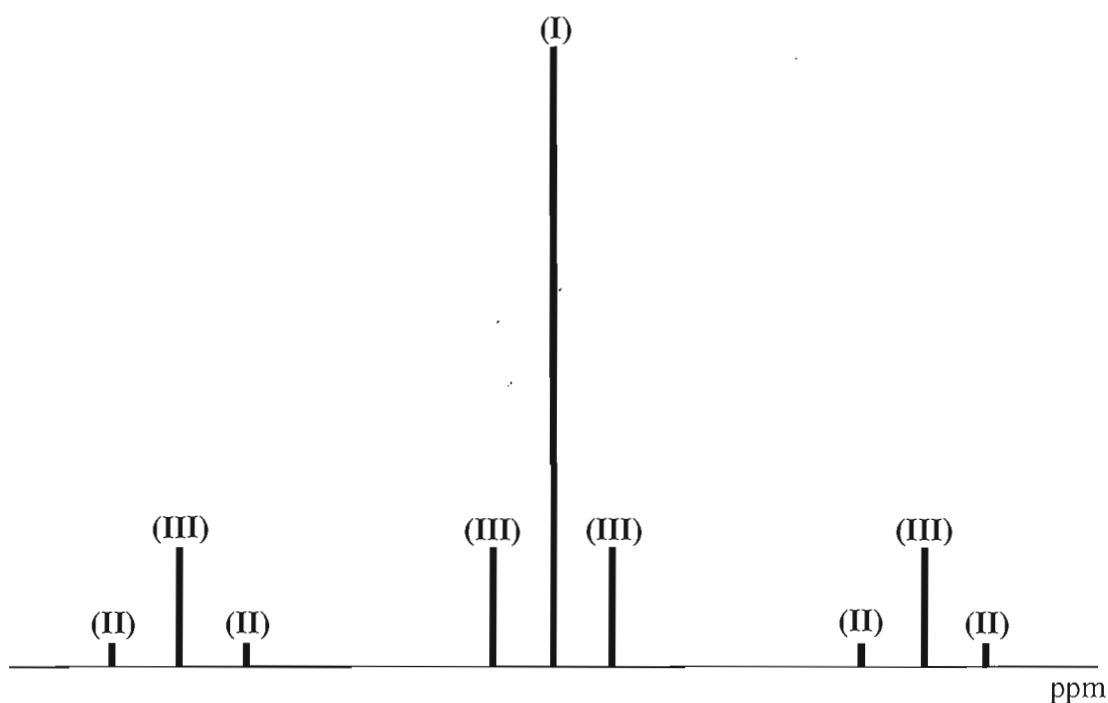


Figure 3.5 Illustration schématique des modes de couplage des trois types d'isomères isotopiques $\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{Pt}(\text{Ypy})$.

Dans ce travail, nous avons pu calculer plus aisément les valeurs de couplage $^4J(^{195}\text{Pt}\text{-}^1\text{H})$. Les valeurs enregistrées sont très faibles, environ 5-6 Hz (tableau 3.16). Des valeurs plus grandes ont été observées dans la littérature (10-15 Hz) pour les 4J avec des ligands pyridine (58), nitriles (95), amines (96) et autres. Il reste à signaler que ce type de couplage $^4J(^{195}\text{Pt}\text{-}^1\text{H})$ n'a jamais été signalé dans les quelques travaux concernant des espèces dimères de platine à pont pyrazine (66,67,69,71). Un spectre représentatif est montré à la figure 3.6

Les valeurs des constantes de couplage $^3J(^{195}\text{Pt}\text{-}^1\text{H})$ des protons de la pyrazine (~30 Hz) varient de 28 à 33 Hz (tableau 3.16). Ces valeurs suggèrent une géométrie trans pour ces

complexes dimères. Des valeurs similaires ont été enregistrées sur les dimères *trans,trans*- $\text{Cl}_2(\text{R}_2\text{SO})\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{Pt}(\text{R}_2\text{SO})\text{Cl}_2$, dont plusieurs ont été étudiés par diffraction des rayons-X (71). D'ailleurs, la méthode de synthèse suggère la configuration thermodynamiquement stable, qui devrait être la forme *trans,trans*.

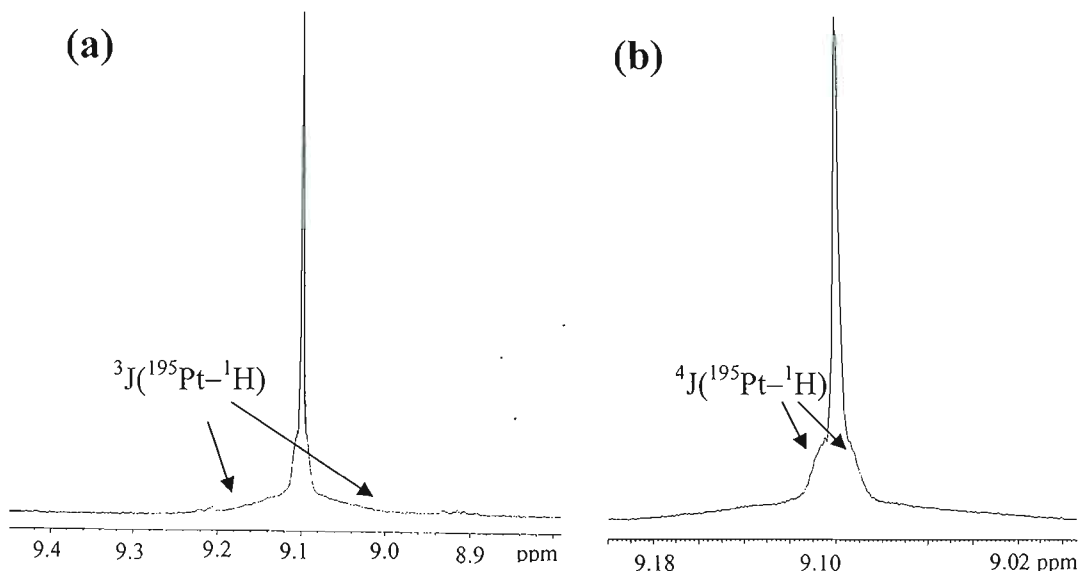


Figure 3.6 Signal en RMN ^1H de la pyrazine dans $\text{Cl}_2(2,4,6\text{-col})\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{Pt}(2,4,6\text{-col})\text{Cl}_2$ montrant (a) le couplage $^3\text{J}(^{195}\text{Pt}-^1\text{H}_{2,6})$ et (b) le couplage $^4\text{J}(^{195}\text{Pt}-^1\text{H}_{3,5})$.

Les différences de déplacement chimique des protons du dérivé de la pyridine dans les dimères sont montrées dans le tableau 3.17. Les résultats ressemblent un peu à ceux obtenus sur les monomères de géométrie *trans*. Il y a quelques caractéristiques communes. Les protons des groupements méthyles en 2 sont plus déblindés pour les complexes ayant aussi un groupement méthyle en 6. Les atomes H3 et H5 sont plus déblindés dans les complexes du groupe 3. De plus, les protons en position 6 sont plus déblindés, lorsque le dérivé de la pyridine comporte un méthyle en position 2 que lorsqu'il en est dépourvu. Les moyennes des valeurs de $\Delta\delta$ sont regroupées dans le tableau 3.18.

Tableau 3.17 $\Delta\delta$ (ppm) de Ypy dans *trans,trans*-Cl₂(Ypy)Pt(μ -pz)Pt(Ypy)Cl₂

Ypy	H2	2Me	H3	3Me	H4	4Me	H5	5Me	H6	6Me	³ J(Pt-H6)
3,4-lut	0.193			0.066		0.118	0.087		0.181		
3,5-lut	0.182			0.042	0.082			0.042	0.182		30
2-pic		0.699	0.177		0.114		0.117		0.291		32
2,3-lut		0.794		0.114	0.144		0.096		0.373		27
2,4-lut		0.632	0.136			0.094	0.077		0.237		
2,5-lut		0.695	0.196		0.129			0.090	0.342		30
2,3,5-col		0.778		0.078	0.145			0.091	0.388		27
2,6-lut		0.847	0.207		0.103		0.207			0.847	
2,3,6-col		0.913		0.111	0.147		0.184			0.966	
2,4,6-col		0.845	0.212			0.136	0.212			0.845	

Les couplages des protons du dérivé de la pyridine avec le platine ont rarement été observés. Les quelques valeurs ³J(¹⁹⁵Pt-¹H) relevées sont 27-32 Hz. Elles viennent corroborer l'hypothèse d'une géométrie *trans,trans* déjà suggérée par la spectroscopie IR et les spectres RMN du ¹⁹⁵Pt et ¹H (ligand pz).

Tableau 3.18 Moyenne des $\Delta\delta$ (ppm) de Ypy dans *trans,trans*-Cl₂(Ypy)Pt(μ -pz)Pt(Ypy)Cl₂

Ypy	H2	2Me	H3	3Me	H4	4Me	H5	5Me	H6	6Me
groupe 1	0.188			0.054	0.082	0.118	0.087	0.042	0.182	
groupe 2		0.720	0.170	0.096	0.133	0.094	0.097	0.091	0.326	
groupe 3		0.869	0.210	0.111	0.125	0.136	0.210			0.886

3.2.3.3 Spectroscopie RMN ¹³C

En spectroscopie RMN ¹³C, la tendance générale est la même qu'en spectroscopie RMN ¹H, à savoir un déplacement des signaux des atomes de carbone de la pyrazine et du dérivé de la pyridine vers des champs plus faibles, comparativement aux molécules libres (tableau 3.19) (fig. A17). Pour la pyrazine, le déblindage est plus important que dans le monomère, étant

donné que les deux pôles nucléophiles sont coordonnés. Mais le déblindage du signal des carbones de la pyrazine est plus grand lorsque le dérivé de la pyridine présente un méthyle en 2 que lorsque la position 6 comporte aussi un groupement méthyle. Ces déplacements chimiques sont plus faibles que celui apparaissant sur l'unique dimère (3,5-lut) ne comportant pas de méthyle en *ortho*. Ces résultats sont conformes à ceux observés en RMN ^{195}Pt . En effet, plus la coordination est forte, plus la densité électronique autour du platine est grande (signal à plus haut champ en RMN ^{195}Pt) et plus la densité électronique sur le ligand pz est faible (signal à plus bas champ pour la pyrazine). Dans tous les cas, ces déplacements chimiques sont plus grands que ceux pour les dimères de type $\text{Cl}_2(\text{R}_2\text{SO})\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{Pt}(\text{R}_2\text{SO})\text{Cl}_2$ où la différence $\Delta\delta$ pour pz varie de 2.96 à 3.34 ppm (71).

La faible solubilité de ces complexes dimères, a permis l'observation du couplage avec le platine des atomes de carbone de la pyrazine juste pour les complexes contenant des collidines. Le tableau 3.20 montre quelques valeurs calculées de ces constantes de couplage. Le type de couplage est analogue à celui enregistré en RMN ^1H . En effet, les isotopomères de type (I) donnent le pic central. Celui de type (II) conduirait à un doublet dédoublé causé par un couplage $^3\text{J}(^{195}\text{Pt1}-^{13}\text{C3,5})/^3\text{J}(^{195}\text{Pt2}-^{13}\text{C2,6})$ et d'un couplage $^2\text{J}(^{195}\text{Pt1}-^{13}\text{C2,6})/^2\text{J}(^{195}\text{Pt2}-^{13}\text{C3,5})$. Les isomères isotopiques de type (III) conduiraient aux couplages $^3\text{J}(^{195}\text{Pt1}-^{13}\text{C3,5})$ et $^2\text{J}(^{195}\text{Pt1}-^{13}\text{C2,6})$, en assumant que l'isotope ^{195}Pt est Pt1.

Pour les dérivés de la pyridine, les différences de déplacements chimiques sont assez uniformes pour les cinq carbones du cycle. Par contre, les $\Delta\delta$ pour les substituants méthyle sont petits excepté pour ceux en position *ortho*.

Tableau 3.19 $\Delta\delta$ (ppm) en RMN ^{13}C pour Ypy et pz dans *trans,trans*- $\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_2$

Ypy	C2	2Me	C3	3Me	C4	4Me	C5	5Me	C6	6Me	pz	$\delta(\text{ppm})^{195}\text{Pt}$
3,5-lut	2.96		2.30	-0.13	3.30		2.30	-0.13	2.96		4.66	-1972
2,3-lut	3.07	1.88		0.88	2.37		1.54		4.54		4.11	-1953
2,4-lut	2.38	2.19	3.16		3.09	0.11	2.13		3.63		4.12	-1972
2,5-lut	3.42	2.38	3.31		2.68		3.08	-0.03	3.85		4.12	-1973
2,3,5-col	3.09	1.92	3.72	0.87	2.79		2.45	-0.05	3.93		4.36	-1946
<i>Moy. gr.2</i>	2.99	2.09	3.40	0.88	2.73		2.30	-0.04	3.99		4.17	-1961
2,3,6-col	3.65	2.44	3.62	1.20	2.89		2.84		3.84	3.20	4.01	-1921
2,4,6-col	3.00	2.95	3.27		3.63	-0.16	3.27		3.00	2.95	3.94	-1945
<i>Moy. gr.3</i>	3.33	2.70	3.45		3.26		3.06		3.42	3.08	3.97	-1933

Tableau 3.20 Constantes de couplage $^3J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C})$ et $^2J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C})$

Ypy	$^3J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C})$	$^2J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C})$
2,3,5-col	-	15
2,3,6-col	32	15
2,4,6-col	30	14

Les constantes de couplage pour les ligands Ypy sont rarement observées à cause de la faible solubilité des complexes. Seuls les dimères avec 2,3,6-col et 2,4,6-col ont révélé de tels couplages. Les valeurs $^3J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C})$ enregistrées (tableau 3.21) sont en accord avec une géométrie trans,trans pour les dimères.

Tableau 3.21 Constantes de couplage $^3J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C})$ pour les ligands collidine

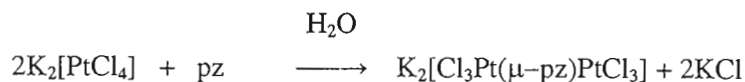
Ypy	$^3J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C-2Me})$	$^3J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C5})$	$^3J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C-6Me})$
2,3,6-col	27	25	24
2,4,6-col	24	24	24

3.3 Le complexe $\text{K}_2[\text{Cl}_3\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{PtCl}_3]$

Dans l'optique de préparer des espèces dimères à pont pyrazine de géométrie cis,cis, nous avons entrepris la synthèse du complexe ionique dimère $\text{K}_2[\text{Cl}_3\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{PtCl}_3]$, destiné à être le réactif de départ pouvant mener au dimère cis,cis, à cause du plus fort effet trans du ligand chloro comparé à celui de l'atome d'azote. De plus, les déplacements chimiques et les constantes de couplage dans ce complexe pourraient apporter des informations utiles pour des comparaisons pertinentes.

3.3.1 Synthèse du complexe

La préparation de ce complexe a été faite selon la méthode publiée pour la synthèse de son analogue à pont pyrimidine (76). Le complexe $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ réagit en solution aqueuse avec la pyrazine dans le rapport molaire 2:1 pendant 24 h à la température ambiante. Le rendement de cette réaction (12%) est faible, mais il est du même ordre de grandeur que celui du dimère analogue à pont pyrimidine.



Une étude en spectroscopie infrarouge a été mise en œuvre sur ce composé, et les principales bandes ont été attribuées (tableau 3.14). La symétrie de l'environnement autour de Pt est C_{2v} et deux bandes $\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$ sont prévues et observées à 335 et 331 cm^{-1} .

3.3.2 Spectroscopie de résonance magnétique multinucléaire

Les spectres de RMN ^{195}Pt , ^1H et ^{13}C ont été mesurés dans D_2O . Les résultats de cette étude sont montrés sur le tableau 3.22. Le signal de résonance en RMN ^{195}Pt apparaît à champ plus faible (-1845 ppm) que ceux des complexes neutres de ce travail étudiés dans le CDCl_3 . La sphère de coordination du platine contient trois ligands chloro et un seul atome d'azote. On peut comparer avec le déplacement chimique de $\text{K}[\text{Pt}(\text{py})\text{Cl}_3]$, qui a montré une résonance à -1816 ppm dans D_2O (56). Le $\delta(^{195}\text{Pt})$ de $\text{K}_2[\text{Cl}_3\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{PtCl}_3]$ (-1820 ppm) est à champ légèrement plus faible que celui du complexe à pont pyrazine. Une comparaison des deux composés est montrée sur le tableau 3.22.

Tableau 3.22 $\delta(^{195}\text{Pt})$ et $\Delta\delta(\text{ppm})$ pour $\text{K}_2[\text{Cl}_3\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{PtCl}_3]$ et $\text{K}_2[\text{Cl}_3\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{PtCl}_3]$ (76)

	$\text{K}_2[\text{Cl}_3\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{PtCl}_3]$		$\text{K}_2[\text{Cl}_3\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{PtCl}_3]$				
	H/C	$^3\text{J}(\text{Pt}-\text{H})$	H2/C2	H4,6/C4,6	H5/C5	$^3\text{J}(\text{Pt}-\text{H2})$	$^3\text{J}(\text{Pt}-\text{H6})$
$\Delta\delta(^1\text{H})$	0.347	33	1.062	0.666	-0.160	24	28
$\Delta\delta(^{13}\text{C})$	5.59		5.45	2.94	-0.28		
$\delta(^{195}\text{Pt})$	-1845		-1820				

La différence de déplacement chimique en RMN ^1H est assez faible (0.347 ppm) comparativement à ceux observés sur les dimères neutres décrits ci haut. La constante de couplage $^3\text{J}(^{195}\text{Pt}-^1\text{H})$ (33 Hz) est un peu plus grande que celles de la pyrimidine (24 et 28 Hz) dans $\text{K}_2[\text{Cl}_3\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{PtCl}_3]$. Un déblindage important ($\Delta\delta=5.59$ ppm) en RMN du ^{13}C est observé, il est semblable à celui enregistré sur le carbone C2 (5.45 ppm) de la pyrimidine dans $\text{K}_2[\text{Cl}_3\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{PtCl}_3]$. Nous n'avons pas observé de couplage en RMN ^{13}C à cause de la qualité moyenne des données.

3.3.3 Tentative de synthèse des dimères *cis,cis*-Pt(Ypy)Cl₂(μ-pz)Pt(Ypy)Cl₂

Dans le but d'isoler des dimères *cis,cis*-Cl₂(Ypy)Pt(μ-pz)Pt(Ypy)Cl₂, nous avons utilisé comme produit de départ le dimère ionique à pont pyrazine K₂[Cl₃Pt(μ-pz)PtCl₃]. Comme nous étions limités dans le temps, nous avons fait l'étude avec seulement la 3,5-lutidine.

La réaction a été faite en milieu NaCl 0.1 M aqueux entre K₂[Cl₃Pt(μ-pz)PtCl₃] et le dérivé de la pyridine, (stœchiométrie 1 dimère pour 2 Ypy) sous agitation durant 20 minutes. Le précipité jaune pâle résultant a été filtré, lavé à l'eau, séché et finalement lavé à l'éther. Ce résidu a été séché à l'air puis sous vide. L'étude en spectroscopie infrarouge a révélé la présence de 3,5-lutidine et de pyrazine, mais le spectre RMN ¹H dans le dichlorométhane n'était pas tout à fait concluant. D'autres tentatives de synthèse avec modification du protocole expérimental méritent d'être mises en œuvre pour étudier cette réaction.

CHAPITRE IV

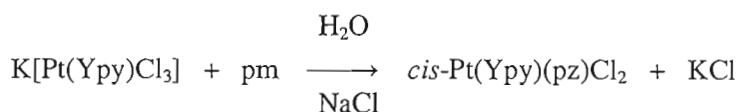
COMPLEXES DE Pt(II) CONTENANT LA PYRIMIDINE

4.1 Les complexes Pt(Ypy)(pm)Cl₂

4.1.1 Synthèse des complexes

4.1.1.1 *cis*-Pt(Ypy)(pm)Cl₂

Les complexes *cis*-Pt(Ypy)(pm)Cl₂ (Ypy = py, 2-pic, 3-pic, 2,3-lut, 2,4-lut, 2,5-lut, 3,4-lut, 3,5-lut et 2,3,5-col) ont été synthétisés en milieu aqueux à la température ambiante selon la réaction de K[Pt(Ypy)Cl₃] avec la pyrimidine en présence de NaCl. Le sel de Pt(II) est ajouté lentement à la pyrimidine afin que celle-ci soit toujours en excès pour éviter la formation des espèces à ponts pyrimidine. L'isomère *cis* est obtenu parce que l'effet trans du ligand chloro est plus grand que celui de la pyrimidine.



Le temps de réaction est de 2h et si le temps est prolongé, le composé *cis* s'isomérisé partiellement en son analogue *trans*. La présence de NaCl sert à stabiliser le complexe K[Pt(Ypy)Cl₃], comme déjà expliqué dans le chapitre précédent.

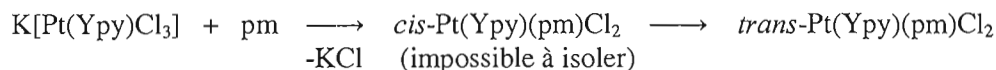
Les rendements varient entre 42 (pyridine) et 83% (2,4-lut) et la moyenne est 66% pour les ligands du groupe 1 et 70% pour le groupe 2. Ils sont plus élevés que ceux des complexes similaires contenant la pyrazine. Le produit avec la 2-picoline est toujours un mélange d'isomères *cis* et *trans*. La réaction d'isomérisation *cis* → *trans* semble plus rapide pour ce composé. Un résultat analogue a été obtenu avec le complexe de la 2-picoline et la pyrazine.

Pour ce qui est du comportement thermique, on observe pour tous les composés, excepté pour ceux de la pyridine et la 3,5-lutidine, une fusion à une température variant entre 127 et 152°C. La décomposition totale survient pour tous les composés dans la gamme de températures 255-295°C.

4.1.1.2 *trans*-Pt(Ypy)(pm)Cl₂

Les complexes *trans*-Pt(Ypy)(pm)Cl₂ (Ypy = py, 2-pic, 3-pic, 2,3-lut, 2,4-lut, 2,5-lut, 3,4-lut, 3,5-lut et 2,3,5-col) ont été synthétisés par isomérisation du complexe *cis* dans le chloroforme à 40 °C. La réaction est très lente (quelques semaines). L'examen des spectres de RMN ¹H montre que les produits obtenus sont toujours contaminés par les complexes *trans*-Pt(Ypy)₂Cl₂ (58) et probablement *trans*-Pt(pm)₂Cl₂. Le dimère à pont pyrimidine Cl₂(Ypy)Pt(μ-pm)Pt(Ypy)Cl₂ se forme aussi en petite quantité. Tous ces composés sont neutres, de solubilités semblables et difficiles à séparer.

Les complexes *trans*-Pt(Ypy)(pm)Cl₂ (Ypy = 2,6-lut, 2,3,6-col et 2,4,6-col) ont été préparés par une méthode semblable à celle décrite ci-haut pour synthétiser les composés *cis*, mais avec une durée de réaction plus longue (environ 12 heures). L'espèce *cis* se formerait en premier à cause du plus grand effet *trans* du ligand chloro, et il y aurait ensuite isomérisation rapide en l'analogue *trans*. Notons que des temps de réaction plus prolongés conduisent à la formation du dimère.



Les rendements sont plus faibles (10-52%, moy. 33%) que ceux des monomères *cis*, probablement à cause de l'encombrement stérique provoqué par les groupements méthyle sur les positions 2 et 6 du ligand dérivé de la pyridine.

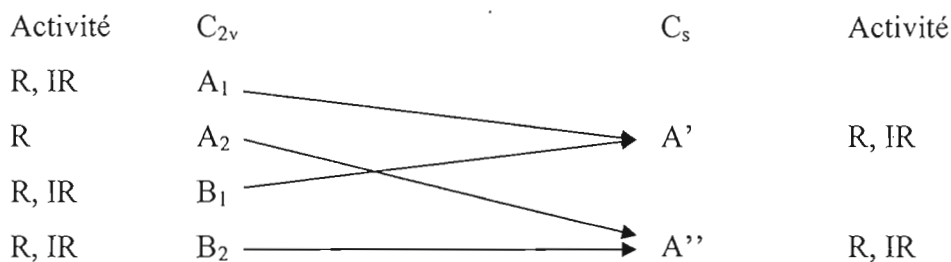
Au chauffage, seul le complexe avec 2,4,6-collidine subit une fusion avant de se décomposer (233-240°C). Le complexe avec 2,3,6-collidine ne fond pas mais se décompose à faible température (138-48°C). Par contre le composé avec 2,6-lutidine se décompose à température relativement haute (292-300°C).

4.1.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge

La première étude vibrationnelle exhaustive sur la pyrimidine a été publiée par Lord *et al.* en 1957 (79). Les modes de vibration (24 au total) ont été attribués dans des études plus récentes (84-86) et l'attribution a été corroborée par un calcul théorique. Les 22 modes de symétries A_1 , B_1 et B_2 de la pyrimidine (C_{2v}) sont actifs en infrarouge. Les deux modes de symétrie A_2 sont actifs en Raman seulement.

La coordination de la pyrimidine au platine abaisse la symétrie à C_s . De cette façon, tous les modes de la pyrimidine sont actifs en infrarouge (90), conformément au schéma de corrélation reliant les groupes de symétrie C_{2v} et C_s (Schéma 4.1). La notation des modes de vibration est la même pour la pyrimidine que pour les dérivés de la pyridine.

Schéma 4.1



Aucun travail antérieur de spectroscopie infrarouge n'a été consacré à des complexes de platine avec la pyrimidine. L'attribution que nous proposons a été faite considérant les travaux publiés sur la pyrimidine libre. Le symbolisme adopté évoque des modes de vibration qui s'apparentent à ceux définis pour la molécule de benzène (79) (fig. A1). Les valeurs de fréquence des modes de vibration de cette molécule sont répertoriées au tableau 4.1 (86).

Les modes de vibration de la pyridine et de 3-picoline ont été tirés d'un travail sur des complexes de platine disubstitués (80). Pour les dérivés de la pyridine di- et triméthylés, nous avons pu trouver les fréquences de vibration sur quelques travaux de la littérature (82,83). L'attribution des modes de vibration des complexes $Pt(Ypy)(pm)Cl_2$ est présentée au tableau 4.2.

Tableau 4.1 Fréquences de vibration (cm^{-1}) de la pyrimidine (86)

A_1	20a	3076	B_1	7b	3035	B_2	5	1070
	2	3047		8b	1576		11	989*
	13	3035		19b	1476		10b	832
	8a	1566		14	1381		4	721
	19a	1403		3	1237		16b	344
	9a	1143		15	1161			
	12	1064		18b	1084			
	1	991		6b	628			
	6a	676						

* Valeur calculée

Pour la pyrimidine, la région $3130\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ comporte les modes de vibration d'élongation $\nu(\text{C-H})$ des hétérocycles. Dans la région $1630\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$, on observe les modes (8a, 8b, 19a, 19b) d'étirement $\nu(\text{C-C})$ et $\nu(\text{C-N})$ couplés aux modes de déformation $\delta(\text{C-H})$ des molécules hétérocycliques. Ces modes se manifestent par des signaux intenses. Le mode 8b apparaît dans le domaine $1593\text{-}1589\text{ cm}^{-1}$. Le mode 8a (moins intense) apparaît à plus basse fréquence ($1560\text{-}1551\text{ cm}^{-1}$). Le mode 19a (intense) apparaît entre 1409 et 1404 cm^{-1} . On rencontre entre 1250 et 1200 cm^{-1} , un ensemble de bandes de faible intensité dont une a été attribuée au mode 3 ($1220\text{-}1232\text{ cm}^{-1}$). La région $1200\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ contient les modes de déformation dans le plan des anneaux hétérocycliques. Nous avons pu attribuer les modes 9a, 15, 12, 18a et 1. Le mode 1 représente la vibration du cycle tout entier. On retrouve dans la région $830\text{-}640\text{ cm}^{-1}$, le mode parapluie 10b ainsi que le mode 4 de déformation hors du plan. On rencontre également les modes 6a et 6b qui sont des déformations dans le plan des hétérocycles. Le mode 10b survient parfois comme une bande unique et parfois sous la forme de deux bandes. Son attribution s'est faite par comparaison avec les spectres des complexes de la pyrazine. Le mode 4 est très intense dans la pyrimidine coordonnée et il est d'intensité variable pour les dérivés de la pyridine.

Tableau 4.2 Principaux modes de vibration de pm dans *cis*- et *trans*-Pt(Ypy)(pm)Cl₂

Mode	py	3-pic	2,3-lut	2,4-lut	2,5-lut	3,4-lut	3,5-lut	2,3,5-col	2,6-lut	2,4,6-col	2,3,6-col
8b	1589TF	1592TF	1590TF	1592TF	1590TF	1592ép	1593TF	1590TF	1593F	1592F	1593TF
8a	1551m	1556m	1558m	1557F	1553m	1557F	1556m	1560F	1559m	1558m	1557m
19b	1463f	1469m	1466TF	1467m	1461m	1469F	1469m	1468F			1477F
19a	1407TF	1409TF	1408TF	1404TF	1404TF	1405TF	1408TF	1410TF	1408TF 1400m	1406TF	1407TF
3	1227f	1225f	1228f	1223f	1220f	1227f	1226f	1231m	1223f	1226f	1221f
15	1174f	1174f	1175f	1174f	1172f	1171m	1176f	1177f	1163m	1176f	1175f
9a	1131f	1133f	1138m	1126f	1128tf	1133tf	1136tf	1137f	1134tf		1132tf
18b	1090tf	1091tf	1091f	1089tf	1086tf	1089m	1092tf		1094f	1091tf	1094f
12	1057m	1060f	1056m	1060m	1058f	1060m	1059f	1058m	1061f	1060f	1060f
1	1027f	1029f	1028m	1030m	1028m	1027m	1028f	1031m	1031m	1030f	1029f
10b	827f	826ép	823m	832F	819F	812F	819m	827m	816m	815m	818m
	820f		815m				805f				
4	706ép 697F	702TF	699TF	701TF	704TF	701TF	707F 699F	704TF	700TF	701F	702F
6a		685ép	685ép	685ép	684f	684f	684ép	685ép	682ép	684f	684f
6b	642f	643m	643m	644m	642m	643m	643m	646m	644m	644f	643f
v(Pt-Cl)	345m 334m	337F 331F	342F 335F	340F 330F	339F 329F	344TF 336TF	336m 329m	331F 327F	340F	354m	341m

Pour les dérivés de la pyridine (Chapitre II), la région 3130-2900 cm^{-1} est caractéristique des modes de vibration d'élongation $\nu(\text{C-H})$ des hétérocycles et des modes d'élongation $\nu(\text{C-H})$ des groupements méthyle (81) qui sont les modes asymétriques $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ ($\sim 2950 \text{ cm}^{-1}$) et symétriques $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ ($< 2930 \text{ cm}^{-1}$). Dans la région 1630-1400 cm^{-1} , on observe les signaux intenses des modes $\nu(\text{C-C})$ et $\nu(\text{C-N})$ couplés aux modes de déformation $\delta(\text{C-H})$ des molécules hétérocycliques (8a, 8b, 19a, 19b). Les modes asymétriques de déformation des groupements méthyle $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ se trouvent dans cette région autour de 1450 cm^{-1} . Le mode symétrique de déformation $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ se manifeste dans la région 1387-1365 cm^{-1} . Aucune attribution n'a été faite pour les dérivés de la pyridine di- et triméthylés dans la région 1200-900 cm^{-1} , à part les modes rocking des groupements méthyle. On retrouve dans la région 900-400 cm^{-1} , le mode parapluie 10b ainsi que les modes 4, 11 et 10a qui sont des déformations hors du plan des hétérocycles.

Les modes d'élongation $\nu(\text{Pt-Cl})$ sont généralement intenses et ils apparaissent entre 329 et 354 cm^{-1} (tableau 4.2). On observe une bande (symétrie B_{3u} , groupe D_{2h}) (fig. A7) ou deux (symétries A_1 et B_1 , groupe C_{2v}) (fig. A6) selon la symétrie de squelette du plan carré de coordination du platine. Les deux bandes $\nu(\text{Pt-Cl})$ des composés cis ont été observées entre 327 et 345 cm^{-1} , tandis que les isomères trans ont montré une seule bande $\nu(\text{Pt-Cl})$ entre 340 et 354 cm^{-1} .

Un même raisonnement peut être adopté pour les modes de vibration $\nu(\text{Pt-N})$. En effet, une bande unique pour la configuration trans et deux bandes en géométrie cis sont prévues. Les bandes $\nu(\text{Pt-N})$ sont toujours faibles en spectroscopie IR et se combinent habituellement avec d'autres vibrations, ce qui en rend l'attribution très difficile, sinon impossible. Ces modes n'ont donc pas été attribués. Il y a aussi plusieurs inconsistances dans la littérature au sujet de l'attribution de ces vibrations, comme discuté dans le chapitre III.

4.1.3 Caractérisation par spectroscopie de résonance magnétique multinucléaire

Peu de travaux en spectroscopie de résonance magnétique multinucléaire sur des complexes de platine contenant la pyrimidine non substituée ont été publiés dans la littérature. Fazakerley et Koch (73) ont synthétisé et caractérisé par spectroscopie RMN ^{13}C le complexe *cis*-[Pt(NH₃)₂(pm)₂](ClO₄)₂. Kaufman *et al.* ont caractérisé *trans*-Pt(PEt₃)(pm)Cl₂ par ^{31}P et

^1H (74), mais n'ont pas réussi à isoler ce composé. Enfin, Rochon et Nédélec ont synthétisé et caractérisé par spectroscopie RMN ^1H , ^{13}C et ^{195}Pt les complexes *cis* et *trans*- $\text{Pt}(\text{R}_2\text{SO})(\text{pm})\text{Cl}_2$ (77) et *trans,trans*- $\text{Cl}_2(\text{R}_2\text{SO})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(\text{R}_2\text{SO})\text{Cl}_2$ (76).

4.1.3.1 Spectroscopie RMN ^{195}Pt

Les spectres RMN du ^{195}Pt des composés ont été mesurés dans CDCl_3 . Les résultats de cette étude sont répertoriés sur le tableau 4.3. Les fréquences de résonance sont observées dans la même région que pour les complexes de types $\text{Pt}(\text{Ypy})_2\text{Cl}_2$ (58) et $\text{Pt}(\text{Ypy})(\text{pz})\text{Cl}_2$ (chap. III).

Tableau 4.3 $\delta(^{195}\text{Pt})$ (ppm) des complexes $\text{Pt}(\text{Ypy})(\text{pm})\text{Cl}_2$

Ypy	pKa (91)	cis	trans	$\Delta\delta_{\text{trans-cis}}$
pyridine	5.22	-2041	-2008	33
3-pic	5.63	-2040	-2005	35
3,4-lut	6.46	-2042	-2005	37
3,5-lut	6.15	-2041	-2007	34
<i>Moy. gr. 1</i>		-2041	-2006	35
2-pic	5.96	-2052	-2012	40
2,3-lut	6.57	-2029	-1983	46
2,4-lut	6.63	-2047	-2006	41
2,5-lut	6.40	-2054	-2014	40
2,3,5-col		-2026	-1987	39
<i>Moy. gr. 2</i>		-2042	-2000	41
2,6-lut	6.72	-	-1992	
2,4,6-col	7.48	-	-1987	
2,3,6-col	7.40	-	-1966	
<i>Moy. gr. 3</i>			-1982	

Les complexes de géométrie *cis*, excepté $\text{Pt}(2\text{-pic})(\text{pm})\text{Cl}_2$ ont été préparés à l'état pur. Seuls les complexes de géométrie *trans* contenant les ligands du groupe 3 ($\text{Ypy} = 2,6\text{-lut}, 2,3,6\text{-col}$ et $2,4,6\text{-col}$) ont été préparés exempts d'impuretés. La pureté de ces composés a aussi été confirmée par RMN ^1H et ^{13}C . Ces composés ont montré un seul signal, tandis que les autres

complexes ont montré plus d'un signal. Le signal des autres composés trans a été assigné en examinant le spectre mesuré au début de l'isomérisation, lorsque seuls les deux isomères *cis*- et *trans*-Pt(Ypy)(pz)Cl₂ (Ypy = py, 2-pic, 3-pic, 2,3-lut, 2,4-lut, 2,5-lut, 3,4-lut, 3,5-lut et 2,3,5-col) étaient présents.

Les déplacements chimiques varient de -2026 à -2054 pour les isomères *cis* et de -1966 à -2014 ppm pour les analogues *trans*. Le signal des composés *cis* apparaît à plus haut champ que celui de son analogue *trans* comme observé dans la série Pt(Ypy)(pz)Cl₂. L'écart moyen ($\Delta\delta_{\text{trans-cis}}$) entre les deux résonances est de 39 ppm, mais cette différence semble plus grande pour les composés du groupe 2 (moy. 41 ppm) que ceux du groupe 1 (moy. 35 ppm). Une différence plus grande a aussi été observée pour le groupe 2 des complexes Pt(Ypy)(pz)Cl₂ (37 vs 30 ppm). Les différences sont un peu plus grandes pour les complexes contenant la pyrimidine. De plus, les composés contenant la pyrimidine sont observés à des champs légèrement plus hauts que ceux des complexes équivalents contenant la pyrazine (~20 ppm).

Il n'y a pas de relation entre le déplacement chimique en RMN ¹⁹⁵Pt et le pKa du dérivé protoné de la pyridine. Les ligands du groupe 3 sont les plus basiques (pKa moy. 7.20) et devraient former une liaison $\sigma(\text{Ypy} \rightarrow \text{Pt})$ plus forte que les autres ligands. La densité électronique sur le Pt devrait être plus grande pour les ligands du groupe 3, mais le contraire a été observé. Un déblindage plus important des complexes où les dérivés de la pyridine contiennent un groupement méthyle sur chacune des positions 2 et 6 (groupe 3) a été enregistré. Ce déblindage a été attribué à l'effet de solvant comme déjà discuté dans le chap. III. L'approche normale de molécules de solvant dans l'environnement immédiat du Pt(II), augmente la densité électronique sur l'atome métallique. La présence de substituants électrorépulseurs (comme -CH₃ en position *ortho* du ligand) sur les deux côtés du plan de coordination très proches du Pt(II), diminue l'approche des molécules de solvant de l'atome métallique. Il y a donc une diminution de la densité électronique autour du platine, donc un déblindage est observé en RMN du ¹⁹⁵Pt. Cet effet est moins important dans un solvant comme CDCl₃ qui est moins coordinant que l'eau. L'effet de solvant est beaucoup plus grand pour la série de complexes K[Pt(Ypy)Cl₃] étudiés dans D₂O (56).

Signalons par ailleurs que les complexes dont le dérivé de la pyridine comporte un groupement méthyle en positions 2 et 3 (2,3-lut, 2,3,5-col et 2,3,6-col) sont plus déblindés

(tableau 4.3) que la moyenne des complexes de la catégorie où ils sont classés. Cette caractéristique a déjà été rencontrée pour les complexes $\text{Pt}(\text{Ypy})(\text{pz})\text{Cl}_2$ et $\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_2$. L'étude des complexes contenant d'autres ligands comme 2,3,4-collidine et 2,3,5,6-tetraméthylpyridine mérite d'être mise en œuvre pour vérifier si cette observation est générale.

4.1.3.2 Spectroscopie RMN ^1H

L'étude RMN de ^1H a été menée dans le chloroforme deutérié. La pyrimidine, à l'état libre (fig. 1.12) présente une symétrie C_{2v} . Ses hydrogènes H4 et H6 sont chimiquement équivalents et ils se manifestent par un seul signal en spectroscopie RMN ^1H . Les déplacements chimiques des protons de la pyrimidine libre sont : H2 9.226, H4,6 8.737 et H5 7.328 ppm. Cet ordre peut être expliqué par la répartition de la densité électronique π comme discuté dans l'introduction.

Lors de sa coordination monodentate au Pt(II), la symétrie de la pyrimidine est abaissée à C_s (fig. 4.1). Tous les atomes d'hydrogène sont différents, et quatre signaux sont observés en RMN ^1H .

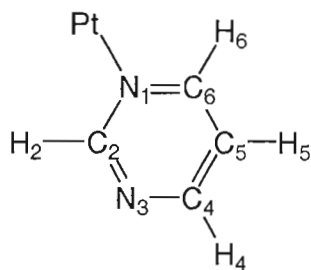


Figure 4.1 La pyrimidine coordonnée monodentate de symétrie C_s .

Pour les complexes $\text{Pt}(\text{Ypy})(\text{pm})\text{Cl}_2$, le signal du proton 2 se présente sous la forme d'un faux triplet, qui est en fait un doublet dédoublé suite aux couplages $^5\text{J}(\text{H2}-\text{H5})$ et $^4\text{J}(\text{H2}-\text{H6})$. Ces constantes de couplage présentent souvent des valeurs très proches (~ 1.2 Hz). Il arrive que ces couplages ne soient pas suffisamment visibles à cause de la proximité du proton H2 de deux atomes d'azote de fort moment quadrupolaire. Ce fort moment quadrupolaire de N3 qui est non coordonné, pourrait également expliquer l'absence de couplage entre H2 et H4. Le signal du proton H4 est un doublet dédoublé. Le couplage $^3\text{J}(\text{H4}-\text{H5})$ est ~ 4.8 Hz et le

couplage $^4J(^1H4-^1H6)$ est ~ 2.1 Hz. Le proton H5 se manifeste souvent par un faux triplet dédoublé, qui est en réalité un doublet de doublets dédoublés. Sa constante de couplage $^3J(^1H5-^1H6)$ tourne autour 6.0 Hz. Finalement, le signal du proton H6 apparaît sous forme d'un doublet de doublets dédoublés puisqu'il se couple aux protons H2, H4 et H5. Ce patron de couplage de la pyrimidine coordonnée a déjà été noté dans un travail antérieur pour les complexes de type *cis*- et *trans*-Pt(R₂SO)(pm)Cl₂ (77). Des expériences en spectroscopie RMN en deux dimensions ($^1H-^1H$) sur un complexe de géométrie *cis* et un autre de configuration *trans* (figs. A23, A24) ont confirmé cette attribution.

Suite à la coordination de l'atome N1 au platine, les signaux des protons de la pyrimidine ont montré un déplacement vers des champs plus faibles. Le lien de coordination abaisse la densité électronique sur le ligand et la différence devrait être plus grande sur les atomes proches du site de coordination. Les valeurs des différences de déplacement chimiques $\Delta\delta$ ($\delta_{\text{ligand}} - \delta_{\text{pm libre}}$) sont montrés sur le tableau 4.4. Une valeur positive de $\Delta\delta$ indique un déblindage des signaux suite à la coordination. L'examen des résultats montre qu'il y a une anomalie importante non prévue pour les complexes *cis*. En effet, le signal de H2 situé sur C2 entre les deux atomes N n'est pas déblindé. En fait il est faiblement blindé par la coordination. Les patrons de couplage de H6 et H2 sont différents, donc il ne semble pas y avoir d'erreur dans l'attribution de ces signaux. Ces résultats montrent un grand déblindage des protons H6 pour les composés *cis* ($\Delta\delta$ moy. 0.749 ppm) lors de la coordination au Pt(II) et un petit blindage ($\Delta\delta$ moy. -0.060 ppm pour H2).

Nos résultats montrent que l'ordre des signaux est différent pour les complexes *cis* et *trans*. Pour les isomères *trans*, l'ordre de déblindage est H2 > H6 > H4 > H5 (fig. A13) comme pour la pyrimidine non liée. Pour les analogues *cis*, l'ordre est H6 > H2 > H4 > H5 (fig. A12). Cette observation est différente des résultats obtenus sur les composés *cis*- et *trans*-Pt(R₂SO)(pm)Cl₂ (mesurés dans CD₂Cl₂) (77) où l'ordre de déblindage est le même sur les deux isomères (H2 > H6 > H4 > H5). Pour ces derniers composés, les $\Delta\delta$ moyens sont : H2 = 0.217 et H6 = 0.255 ppm (*cis*), et H2 = 0.304 et H6 = 0.313 ppm (*trans*), excepté pour le composé *cis*-Pt(dibenzylsulfoxide)(pm)Cl₂ où tous les signaux ont été observés à plus haut champ que dans la pyrimidine libre. Les différences de déblindage observées dans D₂O pour le composé ionique *cis*-[Pt(NH₃)₂(pm)₂](ClO₄)₂ sont H2 = 0.45 ppm et H6 = 0.36 ppm (72).

Tableau 4.4 $\Delta\delta$ (ppm) et $^3J(\text{Pt-H})$ (Hz) de pm dans $\text{Pt}(\text{Ypy})(\text{pm})\text{Cl}_2$

Ypy	géo	H2	H4	H5	H6	Moy.	$^3J(\text{Pt-H2})$	$^3J(\text{Pt-H6})$
pm libre		9.226	8.737	7.328	8.737			
py	cis	-0.055	0.048	0.127	0.644	0.191	22	40
	trans	0.407	0.039	*	0.403		19	33
3-pic	cis	-0.032	0.034	0.162	0.824	0.252	23	42
	trans	0.403	0.045	0.043	0.399	0.223		
3,4-lut	cis	-0.024	0.005	0.167	0.941	0.272		42
	trans	0.402	0.035	0.032	0.401	0.218	18	29
3,5-lut	cis	-0.047	0.025	0.161	0.855	0.249	24	42
	trans	0.403	0.044	**	0.397		19	
2-pic	cis	-0.077	0.027	0.130	0.642	0.181	22	42
	trans	0.441	0.046	0.039	0.440	0.242	19	
2,3-lut	cis	-0.078	0.009	0.159	0.738	0.207	23	38
	trans	0.448	0.048	0.039	0.444	0.245	18	32
2,4-lut	cis	-0.075	0.013	0.133	0.688	0.190	23	39
	trans	0.433	0.041	0.029	0.434	0.242	19	32
2,5-lut	cis	-0.093	0.034	0.140	0.657	0.185	25	43
	trans	0.439	0.048	0.039	0.436	0.241	22	33
2,3,5-col	cis	-0.095	0.010	0.201	0.790	0.227	24	39
	trans	0.442	0.040	0.031	0.442	0.239	17	32
2,6-lut	trans	0.460	0.048	0.037	0.465	0.253	19	33
2,4,6-col	trans	0.455	0.042	0.027	0.460	0.246	18	33
2,3,6-col	trans	0.467	0.049	**	0.472		19	30
moy.***	cis	-0.064	0.023	0.153	0.753	0.216	23	41
moy.***	trans	0.424	0.043	0.035	0.422	0.231	19	32

*se confond avec quelques pics parasites, **le signal est caché par H4 de Ypy, ***les moyennes incluent les groupes 1 et 2 seulement.

Nos résultats sur les composés *cis*- et *trans*- $\text{Pt}(\text{Ypy})(\text{pm})\text{Cl}_2$ pour H2 et H6 sont donc très différents de ceux de la littérature et il est difficile de les expliquer. Les dérivés de la pyridine sont très différents des sulfoxydes. Ces derniers sont capables de former des liens forts de

type π avec Pt(II), contrairement aux dérivés de la pyridine. Pour les complexes contenant des ligands sulfoxydes, les isomères *cis* sont thermodynamiquement stables, ce qui est différent des composés contenant des ligands pyridine. Le composé *cis*-[Pt(NH₃)₂(pm)₂](ClO₄)₂ est ionique et a été mesuré dans l'eau, un solvant très différent du chloroforme.

Le tableau 4.5 montre les différences moyennes $\Delta\delta$ observées pour les différents groupes de ligands Ypy. Pour les composés *trans*, les données sont assez uniformes et les $\Delta\delta$ augmentent légèrement pour H2 et H6 du groupe 1 (sans -CH₃ en position *ortho*) au groupe 3 (deux -CH₃ en position *ortho*). Donc l'effet des groupements -CH₃ en position *ortho* sur le ligand pyridine se fait encore sentir sur les déplacements chimiques des protons de la pyrimidine. L'encombrement stérique est un facteur très important dans les isomères *cis* et ce facteur joue probablement un rôle important en RMN. Ces résultats montrent que l'isomérisation des composés Pt(Ypy)(pm)Cl₂ peut être déterminée par RMN protonique en regardant la position des signaux H6 et H2. De plus, les constantes de couplage $^3J(^{195}\text{Pt}-^1\text{H}2)$ et $^3J(^{195}\text{Pt}-^1\text{H}6)$ sont plus grandes pour les géométries *cis* (~23 et ~41 Hz) que pour les analogues *trans* (~19 et ~32 Hz). Les couplages $^3J(^{195}\text{Pt}-^1\text{H}6)$ sont plus grands que ceux du type $^3J(^{195}\text{Pt}-^1\text{H}2)$. Des valeurs similaires ont été observées sur les complexes de type Pt(R₂SO)(pm)Cl₂ (76).

Tableau 4.5 Moyenne des $\Delta\delta$ (ppm) et des constantes de couplage (Hz) de pm dans Pt(Ypy)(pm)Cl₂, selon le type de ligand pyridine

Ypy	Géom.	H2	H4	H5	H6	Moy.	$^3J(\text{Pt}-\text{H}2)$	$^3J(\text{Pt}-\text{H}6)$
groupe 1	<i>cis</i>	-0.040	0.028	0.154	0.816	0.240	23	42
groupe 2	<i>cis</i>	-0.084	0.019	0.153	0.703	0.197	23	40
groupe 1	<i>trans</i>	0.404	0.041	0.038	0.400	0.221	19	31
groupe 2	<i>trans</i>	0.441	0.045	0.035	0.439	0.242	19	32
groupe 3	<i>trans</i>	0.461	0.046	0.032	0.466	0.251	19	32

Les protons du ligand pyridine seront maintenant discutés. La liaison de coordination Ypy→Pt provoque un déplacement des signaux des protons vers les champs faibles, suite à la diminution de la densité électronique sur Ypy (tableau 4.6). Un résumé des moyennes de $\Delta\delta$ pour les trois groupes de ligands est montré sur le tableau 4.7.

Tableau 4.6 $\Delta\delta$ (ppm) et $J(^{195}\text{Pt}-^1\text{H})$ (Hz) pour Ypy dans $\text{Pt}(\text{Ypy})(\text{pm})\text{Cl}_2$

Ypy	géo	H2	2Me	H3	3Me	H4	4Me	H5	5Me	H6	6Me	$^3J(\text{Pt}-\text{H2}/6)$ H2 H6	$^4J(\text{Pt}-\text{H2},6-\text{Me})$
pyridine	cis	0.262		0.137		0.208		0.137		0.262		36	
	trans	0.310		0.108		0.186		0.108		0.310		30	
3-pic	cis	0.277			-0.028	0.112		0.024		0.239			42
	trans				0.032	0.101							
3,4-lut	cis	0.314			-0.004		0.049	0.073		0.303			
	trans	0.258			0.060		0.102	0.076		0.240		27	
3,5-lut	cis	0.239			-0.038	0.079			-0.038	0.239		36	
	trans	0.194			0.027	-			0.027	0.194		31	
2-pic	cis		0.603			0.149							
	trans		0.713	0.165		0.089		0.101		0.371			
2,3-lut	cis		0.799		0.088	0.165		0.169		0.842			40
	trans		0.849		0.111	0.127		0.084		0.450			33 11
2,4-lut	cis		0.566	0.150			0.057	0.169		0.705			40 11
	trans		0.680	0.133			0.080	0.072		0.320			33
2,5-lut	cis		0.631	0.225		0.168			0.086	0.687			36 12
	trans		0.750	0.190		0.115			0.092	0.425			27
2,3,5-col	cis		0.780		0.049	0.161			0.060	0.731			34
	trans		0.835		0.075	0.128			0.087	0.474			29
2,6-lut	trans		0.906	0.198		0.081		0.198			0.906		11
2,4,6-col	trans		0.907	0.209			0.127	0.209			0.907		10
2,3,6-col	trans		0.977		0.112	0.130		0.181			1.045		

Tableau 4.7 Moyenne des $\Delta\delta$ (ppm), et $^3J(^{195}\text{Pt}-^1\text{H})$ (Hz) de Ypy dans $\text{Pt}(\text{Ypy})(\text{pm})\text{Cl}_2$

gr.		H2	2Me	H3	3Me	H4	4Me	H5	5Me	H6	6Me
1	cis	0.273		0.137	-0.023	0.133	0.049	0.078	-0.038	0.261	
2	cis		0.676	0.188	0.069	0.161	0.057	0.169	0.073	0.741	
1	trans	0.226			0.040		0.102		0.027	0.224	
2	trans		0.765	0.163	0.093	0.115	0.080	0.086	0.090	0.408	
3	trans		0.930	0.204	0.112	0.106	0.127	0.196			0.953

Une augmentation des déblindages du groupe 1 (sans substituant en position *ortho*) au groupe 3 (deux substituants en position *ortho*) est notée pour les complexes de géométrie trans. L'influence des groupements $-\text{CH}_3$ en position *ortho* se fait encore sentir. Pour les composés cis, il y a aussi une augmentation du déblindage en passant du groupe 1 à 2. Ces résultats vont dans le même sens que ceux obtenus en RMN du Pt, alors que des résultats inverses devraient être obtenus. Toutefois, ces résultats sont en accord avec la basicité des ligands. Ceux du groupe 3 sont les plus basiques (pK_a moy. = 7.20) et la densité électronique sur le ligand est plus faible suite à la formation de la liaison $\sigma(\text{Ypy} \rightarrow \text{Pt})$ que pour les autres ligands des groupes 1 (pK_a moy. = 5.87) et 2 (pK_a moy. = 6.39). Il est donc évident que plusieurs facteurs jouent un rôle important sur les densités électroniques de ces ligands, surtout pour les complexes cis où l'encombrement stérique est un facteur très important.

Des couplages de type $^3J(^{195}\text{Pt}-^1\text{H})$ ont été observés sur les signaux des protons des dérivés de la pyridine. Elles sont plus grandes pour les espèces de géométrie cis (moy. 38 Hz) que pour celles de configuration trans (moy. 30 Hz). Quelques constantes couplage $^4J(^{195}\text{Pt}-^1\text{H})$ ont été observées. Les valeurs (11 Hz) sont dans le même ordre de grandeur que celles des complexes $\text{Pt}(\text{Ypy})_2\text{Cl}_2$ (58) et $\text{Pt}(\text{Ypy})(\text{pz})\text{Cl}_2$ (Chap. III).

3.1.3.3 Spectroscopie RMN ^{13}C

La symétrie de la pyrimidine coordonnée d'une façon monodentate au Pt(II) (fig. 4.1) est diminuée à C_s . Tous les atomes de carbone sont différents et ils se manifestent chacun par un signal différent en RMN du ^{13}C (figs A17 et A18). Les résultats ($\Delta\delta$ dans CDCl_3) sont montrés sur le tableau 4.8. Les signaux de la pyrimidine dans les complexes sont observés à plus bas champ que ceux dans la pyrimidine libre dans le même solvant.

Tableau 4.8 $\Delta\delta$ (ppm) pour pm dans *cis*- et *trans*-Pt(Ypy)(pm)Cl₂

Ypy	Géo.	C2	C4	C5	C6	Moyenne
pm libre		159.06	156.78	121.42	156.78	
pyridine	<i>cis</i>	1.18	1.45	1.56	3.38	1.89
3-pic	<i>cis</i>	1.52	1.33	1.72	3.35	1.98
3,4-lut	<i>cis</i>	1.70	1.19	1.76	3.34	2.00
3,5-lut	<i>cis</i>	1.46	1.27	1.67	3.31	1.93
	<i>trans</i>	2.68	1.24	0.19	3.33	1.86
2,3-lut	<i>cis</i>	1.07	1.20	1.71	3.08	1.77
	<i>trans</i>	2.61	1.20	0.13	3.23	1.80
2,4-lut	<i>cis</i>	0.80	1.16	1.45	3.02	1.61
2,5-lut	<i>cis</i>	0.86	1.19	1.56	3.00	1.65
2,3,5-col	<i>cis</i>	0.66	1.14	1.82	3.00	1.66
2,6-Lut	<i>trans</i>	2.44	1.10	0.11	3.06	1.68
2,4,6-col	<i>trans</i>	2.44	1.02	0.09	3.05	1.65
2,3,6-col	<i>trans</i>	2.49	1.05	0.10	3.10	1.69
Moyenne	<i>cis</i>	1.16	1.24	1.66	3.19	1.81
Moyenne	<i>trans</i>	2.53	1.12	0.12	3.15	1.73

Les composés *trans* des groupes 1 et 2 qui ont été obtenus par isomérisation de l'espèce *cis* n'étaient pas purs. Le complexe *trans*-Pt(3,5-lut)(pm)Cl₂ a montré deux séries de signaux, dont l'espèce minoritaire est l'impureté *trans*-Pt(3,5-lut)₂Cl₂ (58) comme aussi démontré en RMN du ¹H. Mais les signaux de *trans*-Pt(3,5-lut)(pm)Cl₂ ont été déterminés de façon certaine. Le complexe *trans*-Pt(2,3-lut)(pm)Cl₂ a été obtenu accidentellement à l'état pur, à partir d'un mélange équimolaire du sel K[Pt(2,3-lut)Cl₃] et de la pyrimidine en présence d'un grand excès de NaCl. Ce résultat n'a pas pu être reproduit avec les autres ligands, le produit était toujours accompagné de l'espèce *cis*. Les autres composés *trans* du groupe 1 et 2 n'étaient pas suffisamment purs pour donner des spectres exploitables.

Les différences de déplacements chimiques pour C6 sont assez uniformes pour presque tous les composés (~3.2 ppm). Notons qu'en RMN ¹H le proton H6 dépend beaucoup de la

géométrie. Par contre, en RMN ^{13}C ce sont les valeurs pour C2 et C5 qui dépendent de la géométrie. Pour les composés *cis*, ces valeurs sont 1.23 et 1.63 ppm tandis que pour les isomères *trans*, elles sont 2.53 et 0.12 ppm respectivement pour C2 et C5. Une migration vers les champs faibles des signaux de C2 a été observée pour la géométrie *trans* par rapport aux composés *cis*. Les mêmes résultats ont été observés en RMN ^1H sur le proton H2. C'est le contraire pour les carbones C5, le signal à plus bas champ est observé pour l'espèce *cis*. Cette tendance est la même que celle observée en RMN ^1H pour les protons H5. Dans la série $\text{Pt}(\text{R}_2\text{SO})(\text{pm})\text{Cl}_2$ (77), tous les carbones sont plus déblindés en géométrie *cis* qu'en configuration *trans*. Dans le composé ionique *cis*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{pm})_2](\text{ClO}_4)_2$ (73) étudié dans D_2O , le carbone C2 présente le plus faible $\Delta\delta$.

Le tableau 4.9 montre les moyennes des $\Delta\delta$ (ppm) de la pyrimidine selon les trois groupes de complexes $\text{Pt}(\text{Ypy})(\text{pz})\text{Cl}_2$. Pour les groupes 1 et 2 des composés *trans*, il y a un seul composé, donc les comparaisons sont plus limitées. Pour les deux types d'isomères, les valeurs sont plus grandes lorsque le dérivé de la pyridine ne comporte pas de substituant en *ortho* (groupe 1) et plus petites pour ceux du groupe 3. Une constatation analogue a été faite en RMN ^1H sur les protons en positions *ortho* et les groupements $-\text{CH}_3$ en position *ortho*. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus en RMN du ^{195}Pt . En effet, plus la densité électronique sur le platine est grande plus elle devrait être petite sur le ligand pyrimidine. Par conséquent, plus le signal de RMN ^{195}Pt migre vers les hauts champs, plus ceux du ligand pyrimidine, surtout les carbones en *ortho*, se trouvent déplacés vers les champs faibles.

Tableau 4.9 Moyenne des $\Delta\delta$ (ppm) de pm selon le type de complexe $\text{Pt}(\text{Ypy})(\text{pm})\text{Cl}_2$

Groupe	géométrie	C2	C4	C5	C6	Moyenne	$\delta(^{195}\text{Pt})$
1	<i>cis</i>	1.47	1.31	1.68	3.35	1.95	-2041
2	<i>cis</i>	0.85	1.17	1.64	3.03	1.67	-2039
1*	<i>trans</i>	2.68	1.24	0.19	3.33	1.86	-2006
2*	<i>trans</i>	2.61	1.20	0.13	3.23	1.79	-2004
3	<i>trans</i>	2.46	1.06	0.10	3.07	1.67	-1982

*1 seul composé

On peut remarquer que le $\Delta\delta$ de C2 est relativement faible pour les composés *cis*. Une constatation analogue a été faite en RMN ^1H pour les hydrogènes H2 auxquels ils sont liés. Concernant les atomes de carbone du dérivé de la pyridine, le déblindage est plus important pour les atomes comportant un groupement méthyle (tableau 4.10). La différence de déplacement chimique pour les carbones des groupements méthyle est généralement faible, excepté pour ceux situés en position *ortho*.

Tableau 4.10 $\Delta\delta$ (ppm) en RMN ^{13}C pour Ypy dans $\text{Pt}(\text{Ypy})(\text{pm})\text{Cl}_2$

Ypy		C2	2Me	C3	3Me	C4	4Me	C5	5Me	C6	6Me
pyridine	<i>cis</i>	3.30		3.05		3.08		3.05		3.30	
3-pic	<i>cis</i>	2.93		4.23	0.08	3.28		2.98		3.45	
3,4-lut	<i>cis</i>	2.11		4.09	0.35	4.78	0.26	2.81		2.76	
3,5-lut	<i>cis</i>	2.93		4.08	0.03	3.45		4.08	0.03	2.93	
	<i>trans</i>	3.49		2.59	0.00	3.10		2.59	0.00	3.49	
2,3-lut	<i>cis</i>	4.63	1.83	5.41	0.97	2.52		2.84		4.76	
	<i>trans</i>		1.81		0.84	2.04		1.43		4.67	
2,4-lut	<i>cis</i>		2.09	3.73		3.40	0.16	3.38		3.81	
2,5-lut	<i>cis</i>	3.14	2.31	3.91		2.86		4.44	0.00	3.93	
2,3,5-col	<i>cis</i>	2.83	2.06	4.42	0.96	2.90		3.76	-0.05	3.99	
2,6-lut	<i>trans</i>	3.8	3.14	3.04		2.01		3.04		3.80	3.14
2,4,6-col	<i>trans</i>	3.09	2.96	3.15		3.24	-0.18	3.15		3.09	2.96
2,3,6-col	<i>trans</i>	4.00	2.41	3.44	1.23	2.60		2.71		3.75	3.22

Signalons que le déplacement chimique du signal de C2 du complexe contenant la 3,4-lutidine (2.11 ppm) est plus faible que la moyenne de sa catégorie (2.76 ppm). Il est difficile d'établir des comparaisons entre les ligands Ypy, puisque la présence de groupements $-\text{CH}_3$ à différentes positions du cycle aromatique cause d'importants effets locaux.

Le couplage avec le platine est très rarement observé. Les quelques valeurs de constantes de couplage ayant pu être calculées sont montrées sur le tableau 4.11. Il semble que les valeurs ^3J soient plus faibles pour les composés *trans*. Par contre, les valeurs de $^2\text{J}(\text{Pt}-\text{C})$ paraissent identiques pour les deux géométries, mais peu de données sont

disponibles.

Tableau 4.11 Constantes de couplage $J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C})$ de Ypy dans les complexes

Ypy	Géométrie	$^3J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C}_{3,5})$	$^3J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C}_{2,6-\text{Me}})$	$^2J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C}_{2\text{pm}})$
3,4-lut	cis	38		14
2,6-lut	trans	28	23	
2,3,6-col	trans			15
2,4,6-col	trans	30		

4.2 Les dimères $\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_2$

4.2.1 Synthèse des complexes

Pour les complexes $\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_2$ (Ypy = 2-pic, 3-pic, 2,3-lut, 2,4-lut, 2,5-lut, 3,4-lut, 3,5-lut et 2,3,5-col), la réaction de $\text{K}[\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_3]$ avec la pyrimidine se déroule dans les mêmes conditions que celle décrite ci-haut pour former les monomères, mais dans des proportions platine/pyrimidine de 2:1. Cette réaction conduit après 2 jours d'agitation à un mélange contenant des monomères cis et trans et des dimères. Ce mélange est chauffé sous reflux dans le dichlorométhane durant 5 à 34 jours. Un seul produit identifié comme le dimère de géométrie trans,trans a été obtenu en fin d'opération. Les rendements varient entre 5 (2,3,5-col) et 80 % (2,3-lut).

Les réactions de $\text{K}[\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_3]$ (Ypy = 2,6-lut, 2,3,6-col et 2,4,6-col) avec la pyrimidine dans les proportions 2:1, ont conduit après cinq jours sous agitation aux dimères *trans,trans*- $\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_2$. Le produit de la réaction avec la 2,3,6-collidine s'accompagne toujours d'une décomposition partielle du produit. Mais le dimère est dans ce cas soluble dans le dichlorométhane. Une dissolution dans ce solvant, suivie d'une filtration, permet d'éliminer la partie décomposée du platine. Le rendement de cette réaction (24 %) est faible. Les produits de réaction avec la 2,6-lutidine et la 2,4,6-collidine ne nécessitent aucun traitement particulier après réaction. Les dimères correspondants sont obtenus à l'état pur avec les rendements respectifs de 64 et 33%. Les rendements sont plus grands avec les dérivés de la pyridine du groupe 2 ($\approx 79\%$) qu'avec ceux du groupe 1 ($\approx 42\%$) ou ceux du groupe 3 ($\approx 40\%$).

Au chauffage, les complexes de la série $\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_2$ ont montré dans la région 122-190°C un changement de coloration vers un jaune plus foncé. Une décomposition a lieu à des températures couvrant le domaine 193-255°C.

4.2.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Dans le dimère, la symétrie du ligand pm est identique à celle de la molécule libre. Les modes non actifs sont de symétrie A_2 . Un total de vingt-deux modes actifs de symétries A_1 , B_1 et B_2 , devrait apparaître en spectroscopie infrarouge. Seuls neuf modes ont fait l'objet d'une attribution et ils sont montrés sur le tableau 4.12. Les différentes attributions ont été déjà bien discutées dans la partie des monomères.

Les modes d'élongation $\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$ sont intenses et ils apparaissent entre 327 et 348 cm^{-1} . Le fait qu'on observe une bande unique, plaide en faveur d'une géométrie trans,trans pour les complexes de la série $\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_2$ (fig. A8). Cette géométrie sera corroborée par l'étude de spectroscopie de résonance magnétique multinucléaire. Les modes d'élongation $\nu(\text{Pt}-\text{N})$ ne seront pas assignés pour les raisons déjà bien discutées dans le chapitre III.

4.2.3. Caractérisation par spectroscopie de résonance magnétique multinucléaire

Contrairement aux monomères, les protons H4 et H6 et les carbones auxquels ils sont liés sont équivalents dans l'espèce dimère. Ces atomes se manifestent par un pic unique en spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C . Ceci est dû à la symétrie C_{2v} du ligand quand la pyrimidine forme un pont entre deux centres métalliques (figure 4.2).

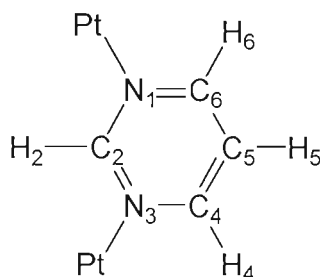


Figure 4.2 La pyrimidine de symétrie C_{2v} formant un pont entre deux atomes de platine.

Tableau 4.12 Fréquences de vibrations (cm^{-1}) de pm libre et dans $\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_2$

Mode	pm	3-pic	2,3-lut	2,4-lut	2,5-lut	3,4-lut	3,5-lut	2,6-lut	2,4,6-col	2,3,6-col
8b	1576				1595ép	1592ép	1593f	1603F	1602F	1592ép
8a	1566	1557f		1560f	1557tf		1559f			
19b	1467	1465f	1466F			1461m	1473f			1463ép
19a	1403	1412f	1410F	1414f	1412m	1414m	1412f	1411F	1411m	1411
			1403m			1403m		1402F		
3	1237		1232f			1225ép		1224f		
15	1161		1180f	1180f	1175f			1168m		1184m
10b	832	816ép	820F	790F	824F	800TF	818ép	825m	829m	822m
							799TF		820ép	
4	721	695m	681F	701f	699m	702f	704ép			
6a	676	683m		684m	684F	687m	683m	687F	684m	683F
v(Pt-Cl)			342F	348TF	344TF	345F	349m	343F	358m	347TF

4.2.3.1 Spectroscopie RMN ^{195}Pt

L'étude par spectroscopie RMN ^{195}Pt des complexes dinucléaires a été effectuée dans CDCl_3 . Les résultats de cette étude sont regroupés au tableau 4.13.

Tableau 4.13 $\delta(^{195}\text{Pt})$ (ppm) des dimères $\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_2$

Ypy	δ (ppm)	Ypy	δ (ppm)	Ypy	δ (ppm)
3-pic	-2005	2-pic	-2010	2,6-lut	-1990
3,4-lut	-2003	2,3-lut	-1984	2,4,6-col	-1984
3,5-lut	-2004	2,4-lut	-2005	2,3,6-col	-1962
		2,5-lut	-2008		
		2,3,5-col	-1982		
Moy. gr. 1	-2004	Moy. gr. 2	-1998	Moy. gr. 3	-1979

Tous les dimères ont été préparés exempts d'impuretés comme le montreront également les études de spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C . Ils ont donné lieu à un signal unique en spectroscopie RMN ^{195}Pt . Pour un même dérivé de la pyridine, le déplacement chimique du dimère est très proche de celui du monomère trans. La différence ne dépasse pas l'erreur sur la mesure. Par conséquent, la densité électronique autour du platine est pratiquement la même dans le monomère trans que dans le dimère. Une constatation analogue a été faite sur les complexes contenant des ligands mixtes pyrazine et dérivés sulfoxides (70,71). Dans l'ensemble, les déplacements chimiques restent proches de ceux obtenus pour les complexes de la pyrazine (chap. III), mais sont à champ légèrement plus fort. Ces déplacements chimiques sont également proches de ceux des complexes $\text{Pt}(\text{Ypy})_2\text{Cl}_2$ (58).

Les $\delta(^{195}\text{Pt})$ des dimères du groupe 3 dont le dérivé de la pyridine comporte des méthyles en position 2 et 6 sont les plus déblindés à cause de l'effet *ortho* (ou de solvant), comme observé pour les monomères analogues. Les signaux des dimères comportant 2,3-lut, 2,3,5-col et 2,3,6-col apparaissent à un champ un peu plus faible que ceux de leurs catégories respectives. Les valeurs obtenues indiquent des champs légèrement plus faibles pour les complexes du groupe 2 (-1998 ppm), que ceux du groupe 1 (-2004 ppm), mais la différence n'est pas très grande.

4.2.3.2 Spectroscopie RMN ^1H

Trois signaux pour les protons de pm sont prévus pour $\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_2$. En effet, la pyrimidine formant un pont, présente la même symétrie (C_{2v}) qu'à l'état libre (figure 4.2). Le signal du proton H2 de la pyrimidine se présente en un singulet. Les protons H4,6 se manifestent par un doublet à cause du couplage avec H5. Le signal de H5 se présente en un triplet (fig. A14). Des observations analogues ont été faites sur le complexe ionique dimère de formule $[\text{Cl}(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (66). Par contre, pour la série de composés $\text{Cl}_2(\text{R}_2\text{SO})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(\text{R}_2\text{SO})\text{Cl}_2$ (76), le signal du proton H2 se présente en un singulet, celui de H4,6 en un doublet dédoublé et enfin celui de H5 en un triplet dédoublé. Le dédoublement des signaux de H4,6 et de H5 dans ces complexes dinucléaires à ligands sulfoxyde serait dû à un couplage avec H2. Un tel dédoublement n'a pas été observé sur la série de complexes $\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_2$, mais a été enregistré sur les monomères $\text{Pt}(\text{Ypy})(\text{pm})\text{Cl}_2$ de ce travail.

Le proton H2 dans la série de dimères $\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_2$ est très déblindé ($\Delta\delta_{\text{moy}} = 1.09 \text{ ppm}$), à cause de sa proximité de deux atomes d'azote liés au platine. Les protons H4,6 sont moyennement déblindés ($\Delta\delta_{\text{moy}} = 0.667 \text{ ppm}$) et les protons H5 sont les moins déblindés ($\Delta\delta_{\text{moy}} = 0.036 \text{ ppm}$) (tableau 4.14).

Pour le proton H2, le déplacement vers les bas champs est plus grand pour les complexes dont le dérivé de la pyridine comporte un groupement méthyle en 2 et en 6 (moy. gr. 3 = 1.123 ppm) et plus petit pour les complexes du groupe 1 ($\Delta\delta_{\text{moy}} = 1.053 \text{ ppm}$). Les signaux des protons H4,6 suivent le même ordre quand au déplacement chimique en fonction de la nature du dérivé de la pyridine du complexe. Une évolution dans le même sens a été observée pour les protons H2 et H6 dans les monomères.

Le signal du proton H5 est parfois confondu avec celui du proton H4 du dérivé de la pyridine. Toutefois, les valeurs $\Delta\delta$ observées pour H5 sont faibles comparativement à celles rapportées dans la série $\text{Cl}_2(\text{R}_2\text{SO})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(\text{R}_2\text{SO})\text{Cl}_2$ ($0.291 \leq \Delta\delta \leq 0.381 \text{ ppm}$) (76).

Les constantes de couplage observées sont faibles, suggérant une géométrie trans,trans pour ces complexes. Les constantes $^3J(^{195}\text{Pt}\text{-}^1\text{H}_2)$ varient dans la gamme 17-21 Hz, alors que les constantes $^3J(^{195}\text{Pt}\text{-}^1\text{H}_6)$ sont comprises entre 27 et 33 Hz. Une revue de la littérature a révélé

une constante $^3J(^{195}\text{Pt}-^1\text{H}_2)$ de 15.8 Hz dans *trans,trans*- $\text{Cl}_2(\text{PBU}_3)\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(\text{PBU}_3)\text{Cl}_2$ (74). Cette valeur cadre bien avec nos résultats. Dans la série $\text{Cl}_2(\text{R}_2\text{SO})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(\text{R}_2\text{SO})\text{Cl}_2$ (76), $^3J(^{195}\text{Pt}-^1\text{H}_2)$ varie de 20 à 24 Hz pour les espèces *trans,trans* et entre 25 et 26 Hz pour les analogues de géométrie *cis*. Dans la même série, $^3J(^{195}\text{Pt}-^1\text{H}_{4,6})$ se situe entre 28 et 32 Hz pour les complexes *trans,trans* et entre 40 et 42 Hz pour les analogues de géométrie *cis,cis*.

Tableau 4.14 $\Delta\delta$ (ppm) en RMN ^1H pour pm dans $\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_2$

Pyridine	H2	H4,6	H5	$^3J(\text{Pt-H}_2)$	$^3J(\text{Pt-H}_{4,6})$
3-pic	1.055	0.626	0.051	18	27
3,4-lut	1.048	0.619	0.026	18	
3,5-lut	1.056	0.619	*	17	33
<i>Moy. gr. 1</i>	<i>1.053</i>	<i>0.621</i>		<i>18</i>	
2-pic	1.095	0.669	0.050	21	33
2,3-lut	1.097	0.669	0.041	21	31
2,4-lut	1.074	0.652	0.026	21	33
2,5-lut	1.093	0.658	0.041	22	33
2,3,5-col	1.088	0.657	0.033	19	39
<i>Moy. gr. 2</i>	<i>1.089</i>	<i>0.661</i>	<i>0.038</i>	<i>21</i>	<i>35</i>
2,6-lut	1.128	0.706	0.037	20	33
2,4,6-col	1.110	0.693	0.015	19	29
2,3,6-col	1.132	0.708	*	20	
<i>Moy. gr. 3</i>	<i>1.123</i>	<i>0.702</i>		<i>20</i>	
Moyenne	1.089	0.661	0.036	20	33

* Le signal de H5 est caché par celui de H4 du dérivé de la pyridine.

Comme tous les dimères de la série $\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_2$ ont la même configuration *trans,trans*, on ne peut pas comparer en ce moment l'influence de la géométrie sur le spectre du proton, comme ce fut le cas avec les complexes monomères.

Les déplacements chimiques des protons des dérivés de la pyridine (tableau 4.15), sont très proches de ceux des espèces monomères *trans*. Les mêmes types d'évolution de $\Delta\delta$, selon la nature du dérivé de la pyridine ont été observés dans les dimères et dans les monomères *trans*.

Par exemple, le signal des protons des méthyles en position 2 apparaît à plus faible champ pour les complexes du groupe 3 que pour ceux de groupe 2. En plus, avec la 2,3,6-collidine, les protons des groupements méthyle en 6 sont plus déblindés qu'en position 2 aussi bien dans le dimère que dans le monomère. Il est aussi utile de noter que les protons de tous ces méthyles sont légèrement plus déblindés dans le monomère trans que dans le dimère. Les protons H6 sont plus déblindés ($\Delta\delta = 0.380$ ppm) dans les dérivé de la pyridine du groupe 2 que dans ceux du groupe 1 ($\Delta\delta = 0.226$ ppm).

Les constantes de couplage $^3J(^{195}\text{Pt}-^1\text{H6})$ varient de 28 à 33 ppm. Ces valeurs viennent corroborer l'hypothèse d'une géométrie trans,trans pour ces complexes dimères, déjà retenue sur la base des valeurs des constantes de couplages $^3J(^{195}\text{Pt}-^1\text{H2})$ et $^3J(^{195}\text{Pt}-^1\text{H6})$ avec les protons de la pyrimidine.

Tableau 4.15 $\Delta\delta$ (ppm) pour Ypy dans *trans,trans*-Cl₂(Ypy)Pt(μ -pm)Pt(Ypy)Cl₂

Pyridine	H2	2Me	H3	3Me	H4	4Me	H5	5Me	H6	6Me	$^3J(\text{Pt}-\text{H6})$
3-pic	0.215			0.035	0.108		0.037		0.252		33
3,4-lut	0.242			0.060		0.107	0.076		0.221		
3,5-lut	0.206			0.027				0.027	0.206		33
<i>moy.Gr.1</i>	<i>0.221</i>			<i>0.041</i>					<i>0.226</i>		
2-pic		0.708	0.171		0.102		0.110		0.357		28
2,3-lut		0.838		0.110	0.128		0.084		0.440		33
2,4-lut		0.674	0.132			0.090	0.073		0.305		32
2,5-lut		0.739	0.191		0.117			0.095	0.418		29
2,3,5-col		0.822		0.076	0.135			0.088	0.467		27
<i>moy.Gr.2</i>		<i>0.756</i>	<i>0.165</i>		<i>0.121</i>		<i>0.089</i>		<i>0.397</i>		<i>30</i>
2,6-lut		0.893	0.201		0.091		0.201			0.893	
2,4,6-col		0.893	0.209			0.134	0.209			0.893	
2,3,6-col		0.849		0.111	0.127		0.180			1.020	
<i>moy.Gr.3</i>		<i>0.878</i>	<i>0.205</i>		<i>0.108</i>		<i>0.197</i>			<i>0.935</i>	

4.2.3.3 Spectroscopie RMN¹³C

Les différences de déplacement chimique des dimères sont répertoriées sur le tableau 4.16. Elles sont plus grandes ($\Delta\delta_{\text{moy}} = 5.69$ ppm) pour le carbone C2 de la pyrimidine, vue sa proximité de deux atomes d'azote liés au platine. Les carbones C4,6 sont moyennement déblindés ($\Delta\delta_{\text{moy}} = 4.13$ ppm), tandis que les carbones C5 sont les moins déblindés ($\Delta\delta_{\text{moy}} = 0.13$ ppm) (fig. A20).

Tableau 4.16 $\Delta\delta$ (ppm) RMN ¹³C de pm dans *trans,trans*-Cl₂(Ypy)Pt(μ-pm)Pt(Ypy)Cl₂

Pyridine	C2	C4,6	C5	Moyenne	$\delta(\text{ppm})^{195}\text{Pt}$
3-pic	5.99	4.39	0.23	3.75	-2005
3,4-lut	5.97	4.31	0.22	3.70	-2003
3,5-lut	5.99	4.31	0.20	3.70	-2004
<i>Moy. gr.. 1</i>	<i>5.98</i>	<i>4.37</i>	<i>0.22</i>	<i>3.74</i>	<i>-2004</i>
2-pic	5.68	4.18	0.16	3.55	-2010
2,3-lut	5.73	4.20	0.17	3.58	-1984
2,4-lut	5.63	4.10	0.14	3.49	-2005
2,5-lut	5.69	4.12	0.14	3.52	-2008
2,3,5-col	5.74	4.13	0.15	3.54	-1982
<i>Moy. gr.. 2</i>	<i>5.69</i>	<i>4.15</i>	<i>0.15</i>	<i>3.54</i>	<i>-1998</i>
2,6-lut	5.39	3.91	0.04	3.31	-1990
2,4,6-col	5.40	3.85	0.00	3.28	-1984
2,3,6-col	5.45	3.91	0.04	3.33	-1962
<i>Moy. gr.. 3</i>	<i>5.41</i>	<i>3.89</i>	<i>0.03</i>	<i>3.31</i>	<i>-1979</i>
Moyenne	5.69	4.13	0.13	3.52	

Les résultats rapportés sur la série Cl₂(R₂SO)Pt(μ-pm)Pt(R₂SO)Cl₂ (76) ne sont pas tout à fait similaires à ceux de ce travail. En effet, en configuration *trans,trans*, les différences de déplacements chimiques sont plus fortes pour les carbones C4,6 ($\Delta\delta_{\text{moy}} = 4.08$ ppm) que pour C2 ($\Delta\delta_{\text{moy}} = 3.09$ ppm). En configuration *cis*, c'est l'inverse qui a été observé, les différences de déplacements chimiques sont moins importantes pour C4,6 ($\Delta\delta_{\text{moy}} = 4.37$ ppm) que pour C2 ($\Delta\delta_{\text{moy}} = 4.98$ ppm). Dans cette série de complexes à ligands sulfoxides, les carbones C5

($\Delta\delta_{\text{moy}} = 1.05$ ppm) sont plus déblindés que dans les composés de ce travail. On voit donc l'importance des propriétés électroniques du deuxième ligand.

L'examen du tableau 4.16 montre que les différences de déplacements chimiques des carbones C2, C4,6 et C5 diminuent du groupe 1 au groupe 3. Pour les protons H2 et H4,6, la tendance en RMN ^1H était inverse.

Les résultats de RMN ^{13}C peuvent être comparés à ceux de ^{195}Pt . Les résultats sont comme prévus. En RMN du ^{13}C , le déblindage augmente du groupe 3 au groupe 1, tandis qu'en RMN du ^{195}Pt , c'est l'inverse, le déblindage augmente du groupe 1 au groupe 3. En effet, lorsque la densité électronique diminue sur le ligand, elle devrait augmenter sur l'atome de Pt.

Pour les atomes de carbone des dérivés de la pyridine, les déplacements chimiques (tableau 4.17) sont très proches de ceux rencontrés sur les monomères trans correspondants. Des constatations analogues ont été faites sur les carbones des groupements méthyle dans les monomères trans dont la différence de déplacement chimique est plus grande lorsque le groupement méthyle est lié à un carbone en *ortho*. Les carbones C6 des dérivées de la pyridine comportant un méthyle en position 2 présentent les plus grandes différences de déplacements chimiques.

Le couplage des carbones de la pyrimidine avec le platine n'est que rarement observé sur la série *trans,trans*- $\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_2$. Nous avons tout de même noté un $^3\text{J}(^{195}\text{Pt}\text{-}^{13}\text{C}5)$ de 25 Hz dans le dimère avec 2,3-lutidine. Dans le même complexe nous avons relevé un $^2\text{J}(^{195}\text{Pt}\text{-}^{13}\text{C}4,6)$ de 13 Hz. Cette valeur est identique à celles des dimères avec 2-picoline (14 Hz) et 2,5-lutidine (15 Hz) (tableau 4.18).

Les valeurs des constantes de couplage $^3\text{J}(^{195}\text{Pt}\text{-}^{13}\text{C})$ pour les carbones des dérivés de la pyridine sont aussi montrés sur le tableau 4.18. Elles sont en accord avec la géométrie *trans,trans* déjà suggérée en RMN ^1H par les constantes $^3\text{J}(^{195}\text{Pt}\text{-}^1\text{H})$ et la spectroscopie IR. Ces valeurs montrent une variation dans un plus grand domaine pour les carbones en position *méta* (23-33 Hz) que pour les carbones des méthyles en position *ortho*, qui varient dans un domaine plus restreint (23-27 Hz). Les constantes de couplage $^2\text{J}(^{195}\text{Pt}\text{-}^{13}\text{C})$ sont faibles (14-21 Hz) et elles témoignent d'une orientation non favorable des différentes orbitales. De même, les quelques constantes $^4\text{J}(^{195}\text{Pt}\text{-}^{13}\text{C})$ mesurées sont faibles (9-14 ppm).

Tableau 4.17 $\Delta\delta$ (ppm) pour Ypy dans *trans,trans*-Cl₂(Ypy)Pt(μ -pm)Pt(Ypy)Cl₂

Pyridine	C2	2Me	C3	3Me	C4	4Me	C5	5Me	C6	6Me
3-pic	3.55		2.17	0.02	3.17		1.80		4.09	
3,4-lut	2.72		2.68	0.31	4.56	0.23	1.69		3.32	
3,5-lut	3.58		2.70	0.00	3.30		2.70	0.00	3.58	
<i>moy. gr. 1</i>	3.28		2.52	0.11	3.68		2.06		3.66	
2-pic	3.33	2.46	3.19		2.17		2.03		4.53	
2,3-lut	3.23	1.99	3.60	0.88	2.23		1.49		4.77	
2,4-lut	2.51	2.29	3.03		2.87	0.07	2.07		3.83	
2,5-lut	3.43	2.49	3.22		2.54		3.03	-0.05	4.12	
2,3,5-col	3.40	2.00	3.58	0.87	2.63		2.36	-0.10	4.19	
<i>moy. gr. 2</i>	3.18	2.25	3.32		2.49		2.20		4.29	
2,6-lut	3.95	3.30	3.09		2.19		3.09		3.22	3.30
2,4,6-col	3.22	3.10	3.19		3.44	-0.18	3.19		4.05	3.10
2,3,6-col	3.85	2.59	3.52	1.24	2.77		2.75		4.05	3.36
<i>moy. Gr. 3</i>	3.67	2.98	3.27		2.80		3.34		3.77	3.25

Tableau 4.18 Quelques valeurs de constantes de couplage $J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C})$ (Hz) dans *trans,trans*- $\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_2$

	3,4-lut	3,5-lut	2-pic	2,3-lut	2,4-lut	2,5-lut	2,6-lut	2,4,6-col	Moyenne
$^3J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C-Me}_{ortho})$			26	24	23	24	26	27	25
$^3J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C}_{meta})$	30	25	23	33	27 / 27	33 / 27	28	23	27
$^2J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C}_{ortho})$		21		14		15 / 17			17
$^4J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C}_{para})$		9					14		12
$^2J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C}_{4,6 \text{ pm}})$			14	13		15			14
$^3J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C}_5 \text{ pm})$				25					

CHAPITRE V

CONCLUSION

Le but de ce projet était de synthétiser et de caractériser deux séries de complexes contenant des ligands mixtes, la pyridine ou un de ses dérivés (Ypy = méthylpyridine, diméthylpyridine ou triméthylpyridine) et une diazine. L'une des séries contient la pyrazine (pz=1,4 diazine) et l'autre la pyrimidine (pm = 1,3 diazine). La pyrazine est un bon ligand pontant très utilisé en chimie des assemblages supramoléculaires (61-64). La pyrimidine et ses dérivés sont impliqués dans quelques processus biologiques, dont certains ont une importance dans le domaine pharmaceutique pour leurs rôles thérapeutiques (48). Ces deux diazines ont été étudiées dans notre laboratoire dans des complexes à ligands mixtes monomères et dimères contenant aussi un dérivé sulfoxyde (70,71,76,77). Le but de notre étude était de développer de nouvelles méthodes de synthèse pour la préparation de composés monomères de formules *cis*- et *trans*-Pt(Ypy)(pz/pm)Cl₂ et de dimères Cl₂(Ypy)Pt(μ-pz/pm)Pt(Ypy)Cl₂. Ces derniers peuvent posséder des géométries *cis,cis*, *trans,trans* ou *cis,trans*. Des méthodes spécifiques pour isoler les isomères purs devaient être mises au point. Les composés isolés à l'état pur devaient être caractérisés à l'état solide par spectroscopie infrarouge et en solution par résonance magnétique multinucléaire (¹⁹⁵Pt, ¹H et ¹³C). Cette étude devait montrer les différences caractéristiques des configurations, suggérant une méthode pour identifier l'isomérisation d'un composé. L'étude pourrait aussi aider à la compréhension de la nature du lien Pt-N dans ces types de composés. En effet, les dérivés de la pyridine, la pyrazine et la pyrimidine contiennent tous des orbitales moléculaires antiliantes vides, capables d'accepter de la densité électronique du Pt(II). Ce dernier possède des orbitales d_{xz} et d_{yz} remplies qui pourraient avoir une bonne symétrie pour un recouvrement avec certaines orbitales π* vides des ligands.

La réaction en milieu aqueux entre $K[Pt(Ypy)Cl_3]$ et un excès de la diazine a produit le composé *cis*- $Pt(Ypy)(pz/pm)Cl_2$, excepté pour les dérivés de la pyridine contenant un groupement méthyle sur les deux positions *ortho*. Ces derniers ont produit l'isomère *trans*. Le composé *cis* se serait formé en premier à cause du plus grand effet *trans* du ligand chloro, mais se serait isomérisé rapidement en la configuration *trans* à cause de l'encombrement stérique important dans la configuration *cis*. Les composés *trans*- $Pt(Ypy)(pz/pm)Cl_2$ pour les ligands Ypy ne contenant pas de groupements $-CH_3$ sur chaque position *ortho* ont été préparés par isomérisation des composés *cis* dans le chloroforme à 40°C. La préparation des complexes dimères *trans,trans*- $Cl_2(Ypy)Pt(\mu-pz/pm)Pt(Ypy)Cl_2$ où Ypy présente un substituant méthyle sur chacune des positions *ortho*, s'est faite en solution aqueuse par synthèse directe entre $K[Pt(Ypy)Cl_3]$ et la pyrazine/pyrimidine dans des proportions 2:1. Pour les autres ligands, un mélange de produits s'est formé et un reflux dans le dichlorométhane a été nécessaire pour isoler le dimère thermodynamiquement stable, celui de configuration *trans,trans*.

L'étude en spectroscopie infrarouge à l'état solide nous a permis d'attribuer les principaux modes de vibration de la pyrazine, de la pyrimidine et des dérivés de la pyridine. Cette technique permet de différencier les espèces *cis* et *trans* par les modes de vibration d'élongation $\nu(Pt-Cl)$. En effet, une seule bande est obtenue pour une géométrie *trans* et deux sont observées pour les isomères *cis*.

Les nouveaux composés ont aussi été caractérisés en solution par résonance magnétique multinucléaire. La solubilité de ces complexes est assez faible et des temps d'accumulation prolongés sont nécessaires pour réduire le bruit de fond des spectres, afin de pouvoir mesurer les constantes de couplage avec l'isotope ^{195}Pt . La configuration des complexes peut être également déduite à partir des valeurs des constantes de couplage $^3J(^{195}Pt-^1H)$. Celles-ci sont plus grandes en configuration *cis* qu'en géométrie *trans*. La valeur moyenne des constantes de couplage $^3J(^{195}Pt-^1H)$ des protons de la pyrazine dans $Pt(Ypy)(pz)Cl_2$ est de 41 Hz pour la configuration *cis* et 32 Hz pour les isomères *trans*. Celle des constantes $^3J(^{195}Pt-^1H6)$ de la pyrimidine dans $Pt(Ypy)(pm)Cl_2$ est de 41 Hz pour les espèces *cis* et de 34 Hz pour les *trans*. Pour ces complexes, la moyenne des constantes de couplage $^3J(^{195}Pt-^1H6)$ pour le proton H6 du dérivé de la pyridine est de 39 Hz pour les complexes *cis* et elle est de 29 Hz pour les composés *trans*.

Comme dans la pyrazine libre, le signal des protons de la pyrazine est unique dans le dimère. Il est toutefois entouré de deux paires de satellites, dont une correspond à un couplage $^3J(^{195}\text{Pt}-^1\text{H})$ présentant une valeur moyenne de 30 Hz. La deuxième, plus proche du pic central, montre un couplage de type $^4J(^{195}\text{Pt}-^1\text{H})$ de valeur moyenne de 5 Hz. Cette dernière valeur est très faible lorsqu'elle est comparée aux résultats de la littérature (58), mais le couplage est bien visible et semble incontestable, en assumant une bonne interprétation de nos résultats.

Les signaux des protons H2,6 et H3,5 de la pyrazine dans le monomère $\text{Pt}(\text{Ypy})(\text{pz})\text{Cl}_2$ se présentent en un doublet dédoublé, causé par un couplage $^3J(^1\text{H}-^1\text{H})$ et un autre de type $^5J(^1\text{H}-^1\text{H})$. Les déplacements chimiques des protons H2,6 dépendent essentiellement de la géométrie. Par contre, ceux des protons H3,5 ne semblent pas dépendre de la coordination.

Dans $\text{Pt}(\text{Ypy})(\text{pm})\text{Cl}_2$, les déplacements chimiques des protons H2 et H6 de la pyrimidine dépendent fortement de la géométrie. Les déplacements chimiques des carbones C2 et C5 de la pyrimidine dépendent aussi de la géométrie du complexe. Dans le dimère *trans,trans*- $\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_2$, le proton H2 est très déblindé à cause de sa proximité de deux atomes d'azote coordonnés au Pt(II). En spectroscopie RMN ^{13}C , le signal du carbone C2 de la pyrimidine du dimère *trans,trans*- $\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_2$ présente le plus fort déblindage et la plus grande différence de déplacement chimique par rapport à la molécule libre, il est suivi par les carbones C4,6.

Les constantes de couplage $^3J(^{195}\text{Pt}-^1\text{H})$ sont plus grandes pour les composés cis que pour les complexes trans. En RMN du ^{13}C , les couplages avec le platine ne sont pas toujours visibles à cause de la faible solubilité des composés. Toutefois, les quelques valeurs $^3J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C})$ calculées sont en accord avec la géométrie préalablement suggérée par l'étude en spectroscopie RMN ^1H pour les valeurs des constantes de couplage $^3J(^{195}\text{Pt}-^1\text{H})$ et par les résultats de la spectroscopie IR.

La spectroscopie RMN ^{195}Pt offre des renseignements sur la densité électronique autour de l'atome métallique. Pour les deux séries de complexe, $\text{Pt}(\text{Ypy})(\text{pz})\text{Cl}_2$ et $\text{Pt}(\text{Ypy})(\text{pm})\text{Cl}_2$, le signal de résonance du complexe de géométrie cis apparaît à champ légèrement plus haut que son analogue de configuration trans. Le signal du dimère *trans,trans*- $\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_2$ se manifeste à un champ un peu plus faible que le monomère

trans. Donc, la densité électronique sur les atomes de Pt(II) dans le dimère est un peu plus faible que celle dans le monomère trans. Par contre, le signal des complexes de la série $\text{Cl}_2(\text{Ypy})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(\text{Ypy})\text{Cl}_2$ ne présente pas de différence significative avec celui du monomère trans. Par conséquent, pour les complexes contenant la pyrimidine, la densité électronique est la même autour des centres métalliques du dimère et du monomère trans.

Un signal à plus haut champ pour l'espèce cis que pour l'analogue trans en spectroscopie de RMN ^{195}Pt , ne plaide pas en faveur d'une forte rétrodonation $\text{Pt}\rightarrow\text{N}$. Toutefois, les effets électroniques sont multiples, celui de la rétrodonation pourrait être masqué par d'autres effets d'envergure plus importante. Par exemple, l'effet de solvant est un facteur très important pour les complexes de Pt(II) de géométrie plan carré. La solvation autour de l'atome métallique dépend de l'encombrement stérique dans sa sphère de coordination. L'encombrement stérique est très différent dans les configurations cis et trans, ce qui change considérablement la solvation autour du Pt(II) dans les différentes géométries. Il est donc difficile d'examiner un facteur particulier comme la rétrodonation $\text{Pt}\rightarrow\text{N}$ à partir de nos résultats. Nous suggérons en ce moment qu'elle est assez faible dans les complexes $\text{Pt}(\text{Ypy})(\text{pz/pm})\text{Cl}_2$ que nous avons étudiés.

Une tentative de relier le déplacement chimique en RMN ^{195}Pt au pK_a des dérivés protonés de la pyridine s'est soldée par un échec. En effet, les dérivés les plus basiques sont les collidines et leurs complexes devraient présenter les signaux de résonance aux plus hauts champs, mais l'inverse a été observé. Ces résultats ont été expliqués par l'effet de solvant pour $\text{Ypy}=2,3,6\text{-col}$ et $2,4,6\text{-col}$ qui comportent un groupement méthyle sur chacune des positions *ortho*. Les groupements méthyle en positions *ortho* empêchent l'approche des molécules de solvant vers l'atome de Pt(II), ce qui diminue la densité électronique dans le proche environnement du centre métallique. Il s'ensuit un déblindage du signal de résonance en RMN du ^{195}Pt comparativement aux complexes contenant des dérivés de la pyridine n'ayant aucun substituant en position *ortho*. Pour la 2,3,5-collidine, nous n'avons pas trouvé la valeur du pK_a , mais les platines des complexes correspondants sont déblindés, vraisemblablement à cause de l'existence de groupements méthyle à la fois en 2 et en 3. L'étude des complexes comportant la 2,3,4-collidine mérite d'être mise en œuvre pour vérifier si la règle est générale.

Ce projet de recherche va se poursuivre. Il reste encore beaucoup de travaux pour le compléter. Il serait très important de développer des méthodes de synthèse pour la préparation de dimères de géométries différentes. Ces méthodes devront mener à des complexes purs de géométrie cis-cis ou cis-trans. Dans ce sens, une tentative a été mise en œuvre à partir du complexe ionique dimère $K_2[Cl_3Pt(\mu-pz)PtCl_3]$ et d'un dérivé de la pyridine ne présentant pas de substituant méthyle en *ortho*. Le résultat n'a pas été très satisfaisant à cause du manque de temps. Plus d'efforts devraient être déployés en variant les conditions expérimentales afin d'obtenir des composés cis-cis avec une bonne pureté. Ces composés pourraient présenter une activité antitumorale intéressante, surtout relativement aux problèmes de résistance qui se développent chez certains sujets traités au *cisplatin*.

ANNEXE

Figure A1. Les modes de vibration de la molécule de benzène

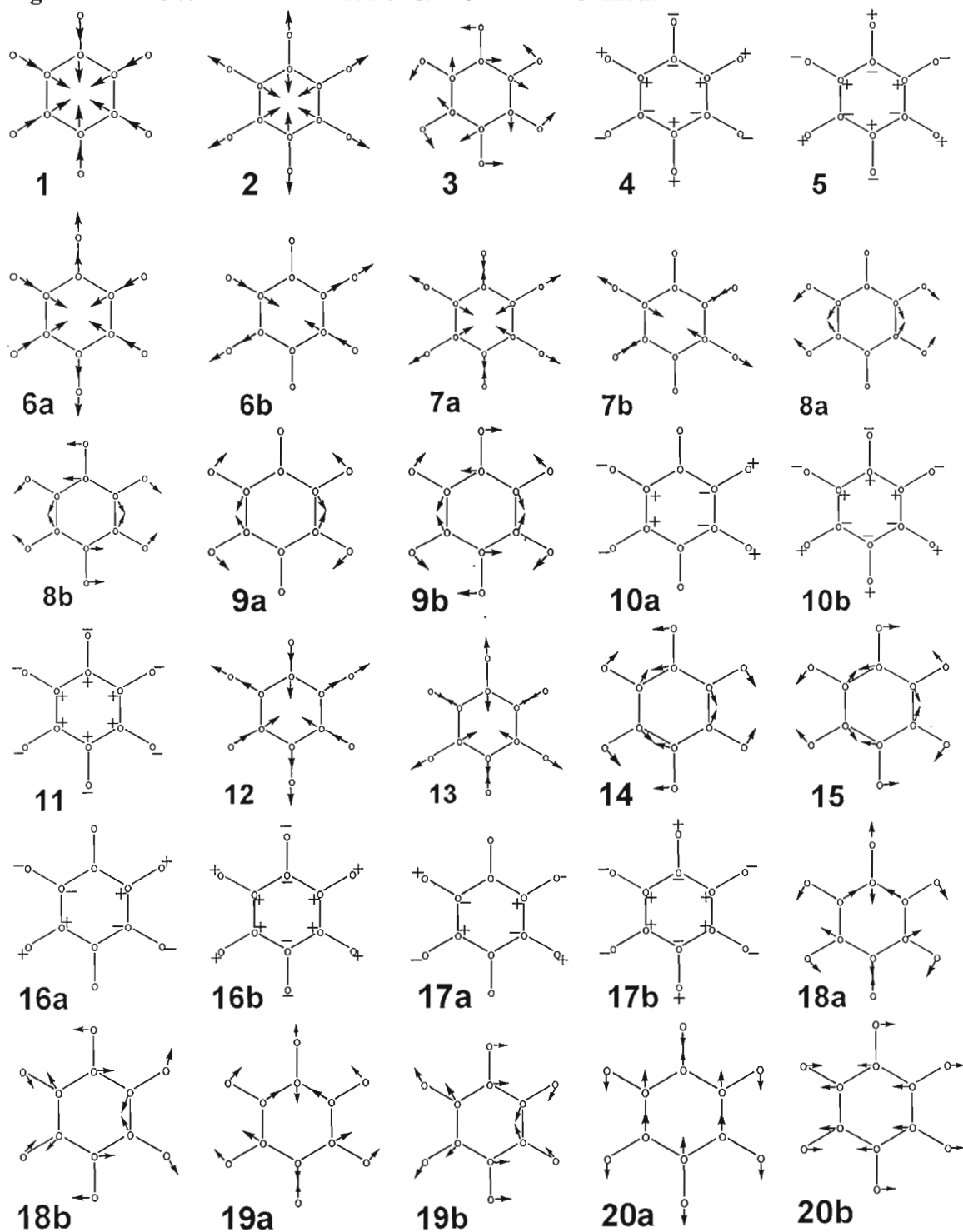


Figure A2. Spectre infrarouge de *cis*-Pt(3-pic)(pz)Cl₂.

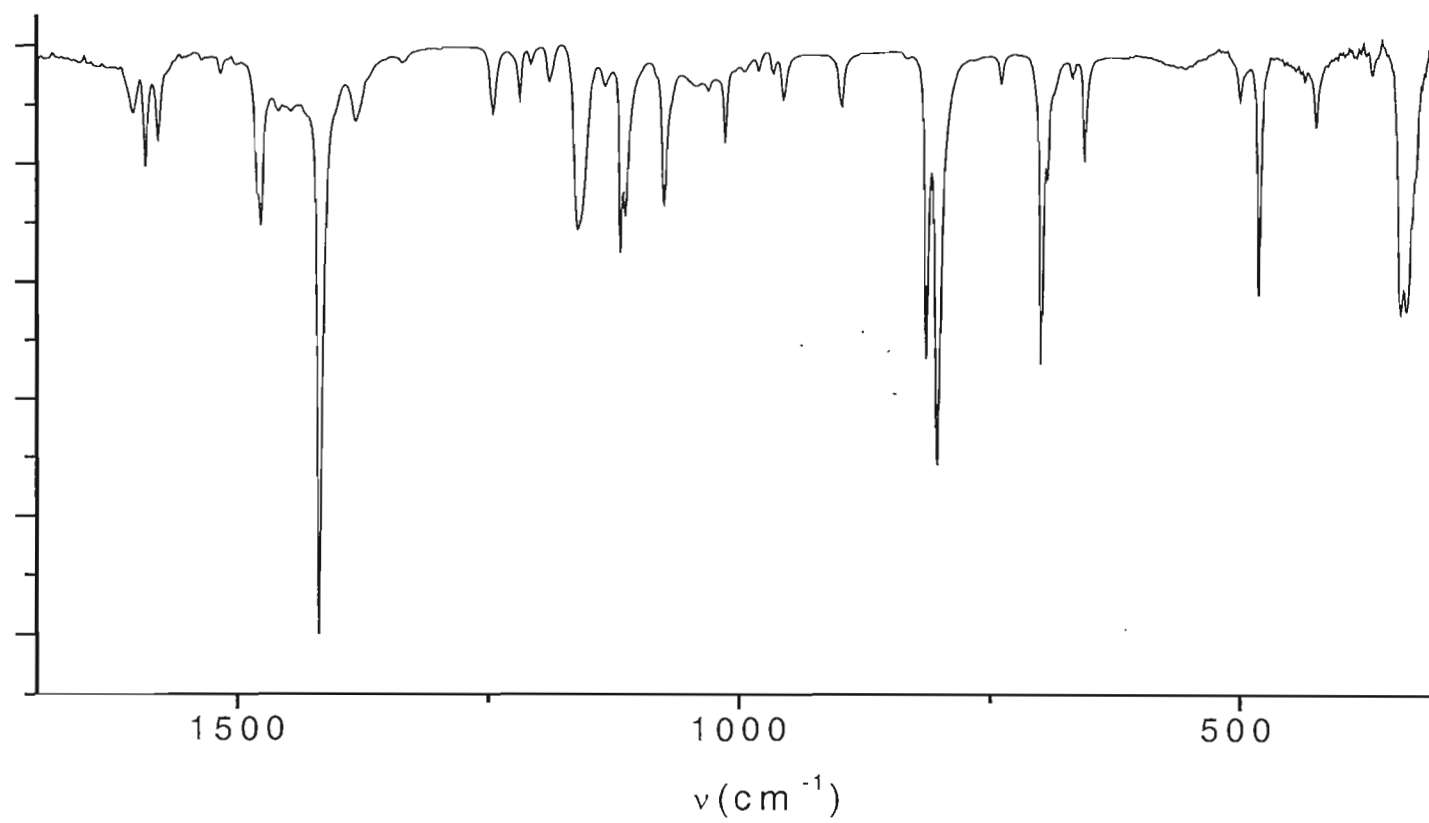


Figure A3. Spectre infrarouge de *trans*-Pt(2,6-lut)(pz)Cl₂.

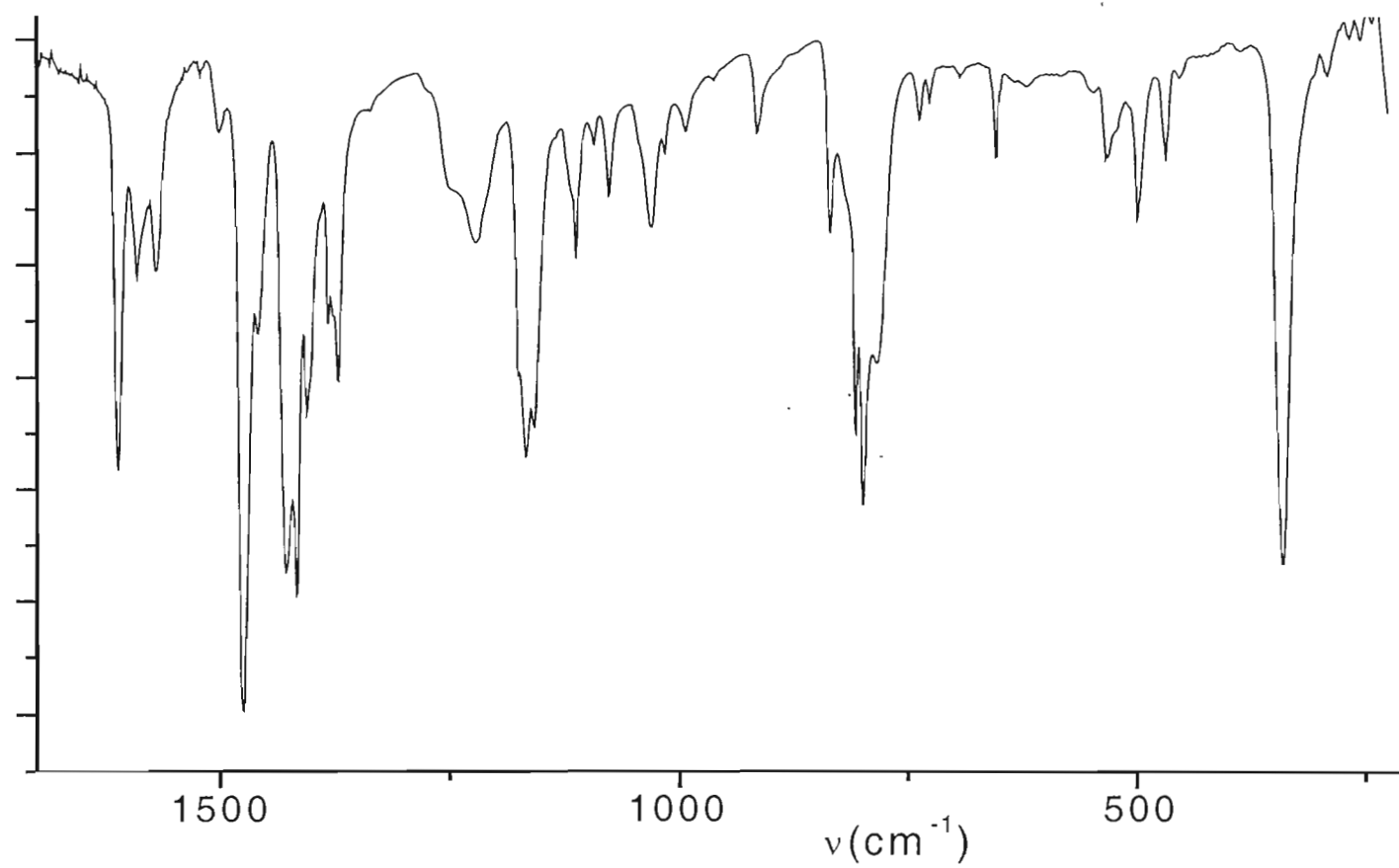


Figure A4. Spectre infrarouge de *trans,trans*-Cl₂(2,4-lut)Pt(μ-pz)Pt(2,4-lut)Cl₂.

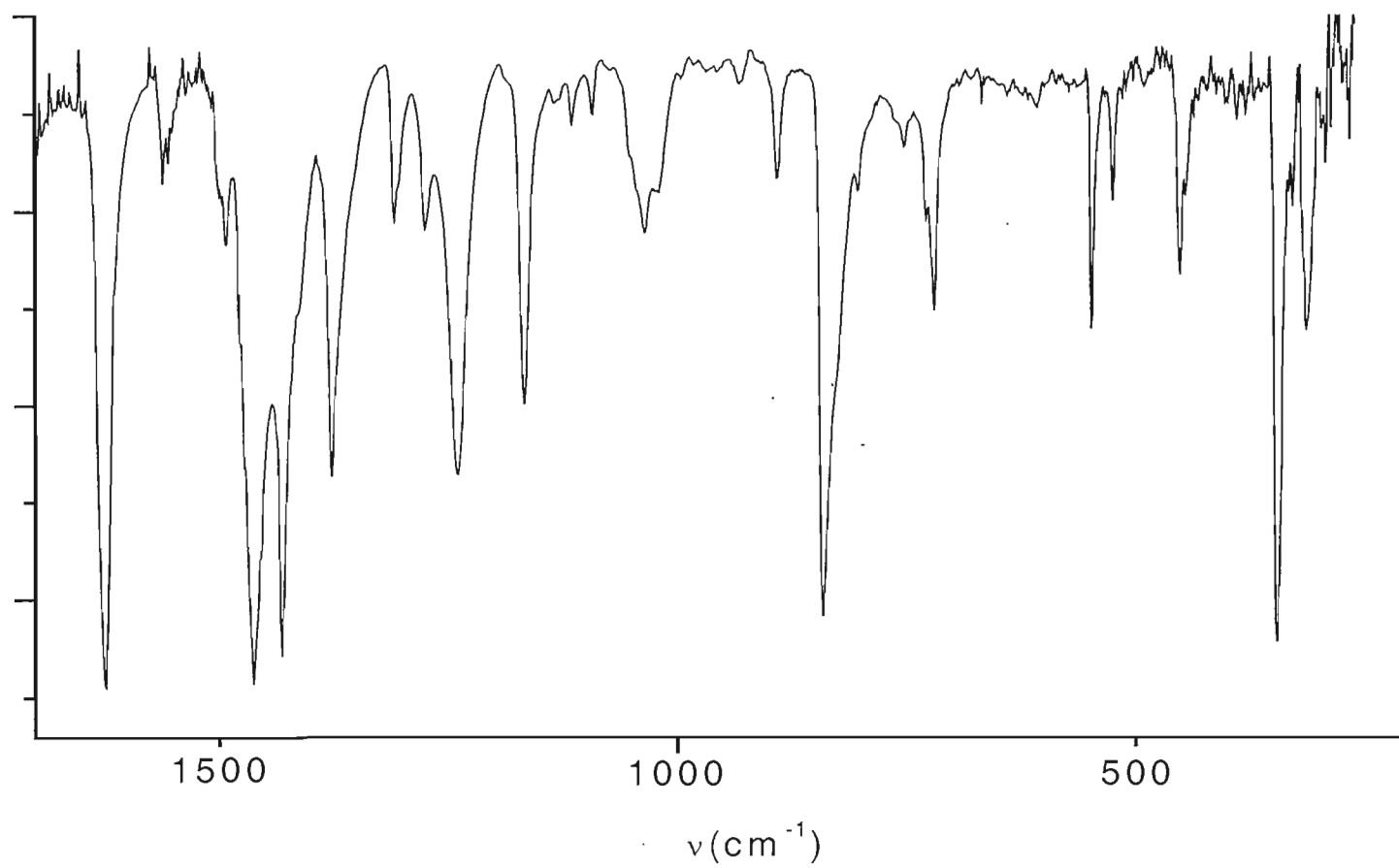


Figure A5. Spectre infrarouge de $\text{K}_2[\text{Cl}_3\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{PtCl}_3]$.

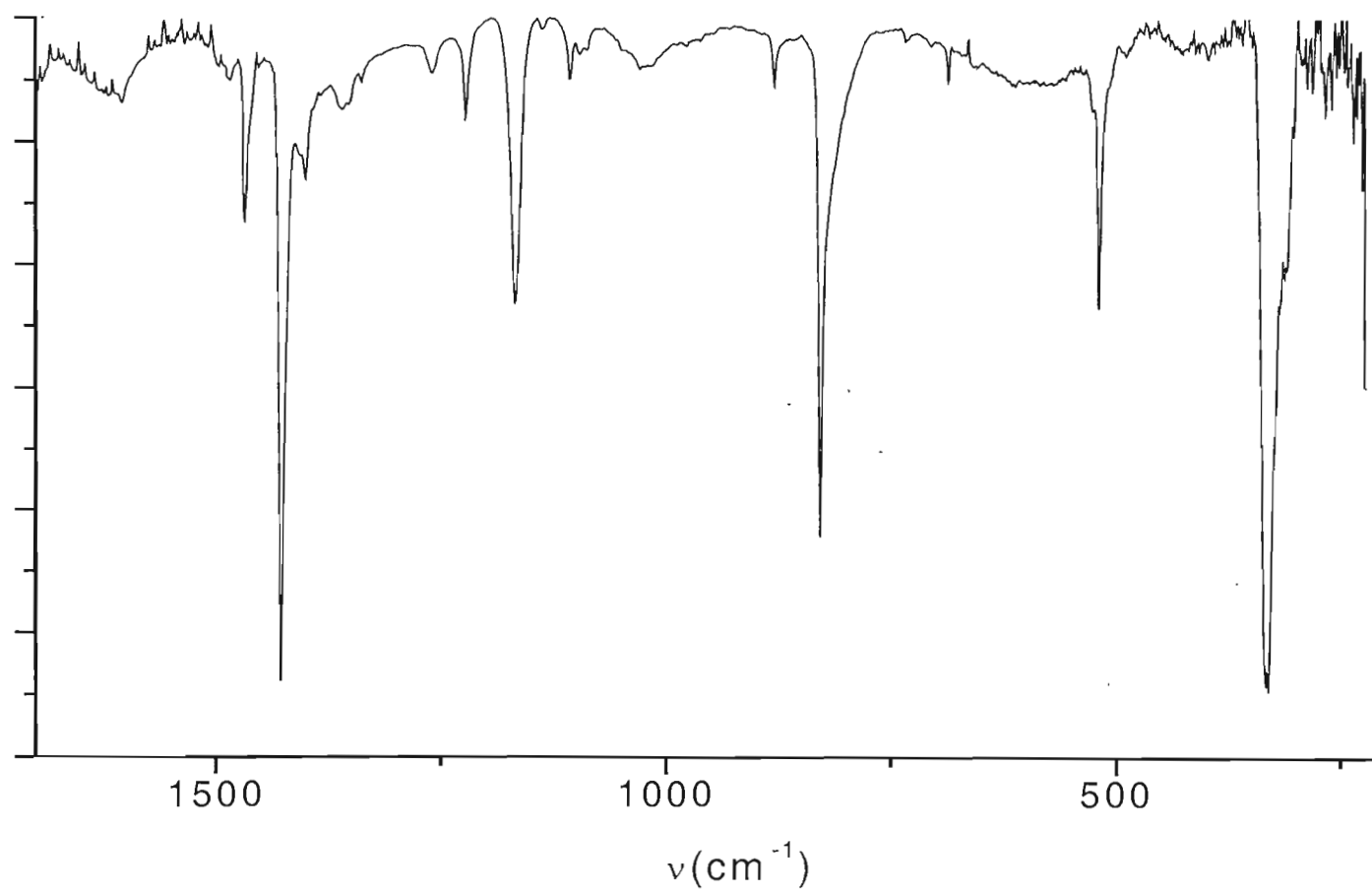


Figure A6. Spectre infrarouge de *cis*-Pt(2,5-lut)(pm)Cl₂.

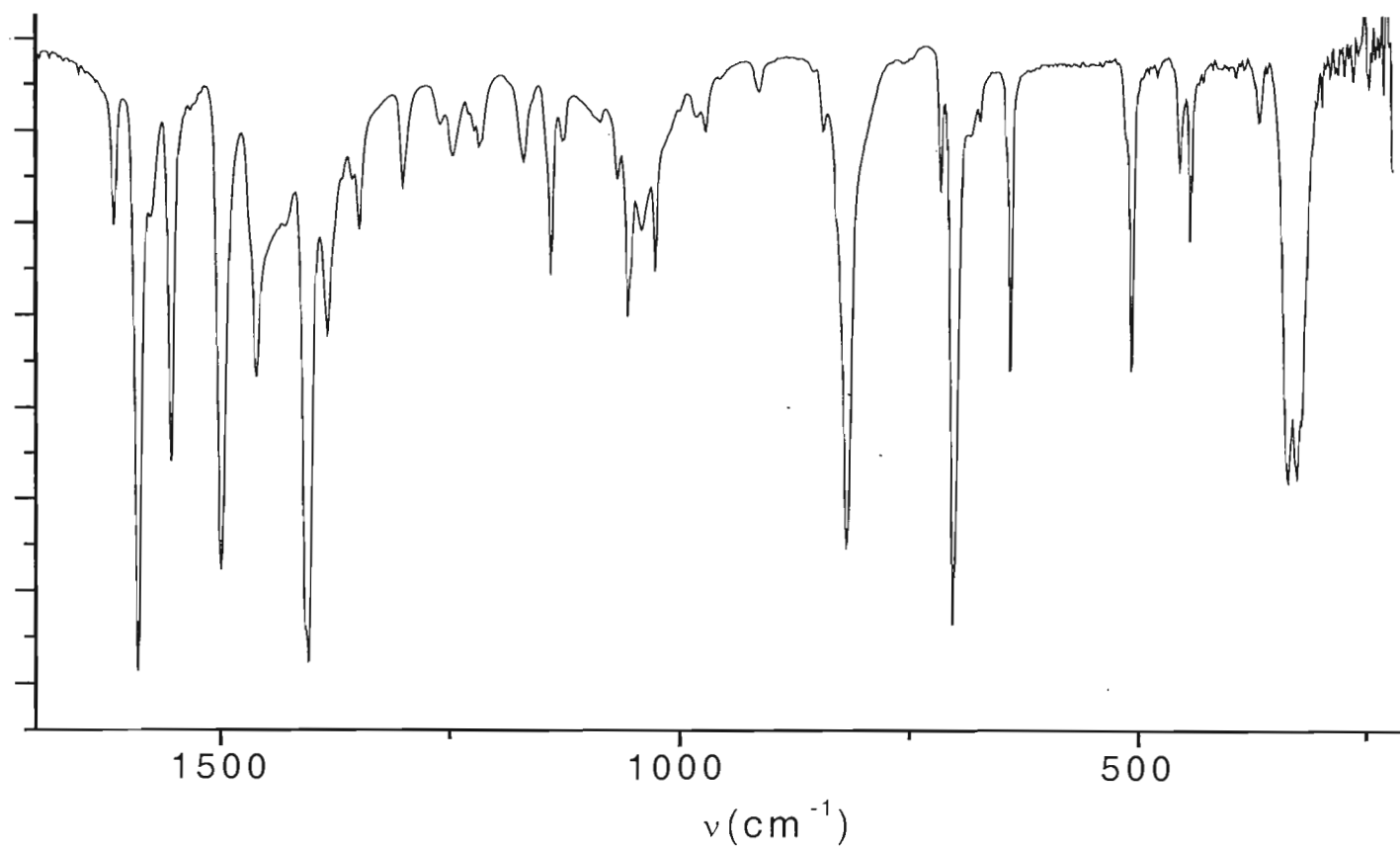


Figure A7. Spectre infrarouge de *trans*-Pt(2,6-lut)(pm)Cl₂.

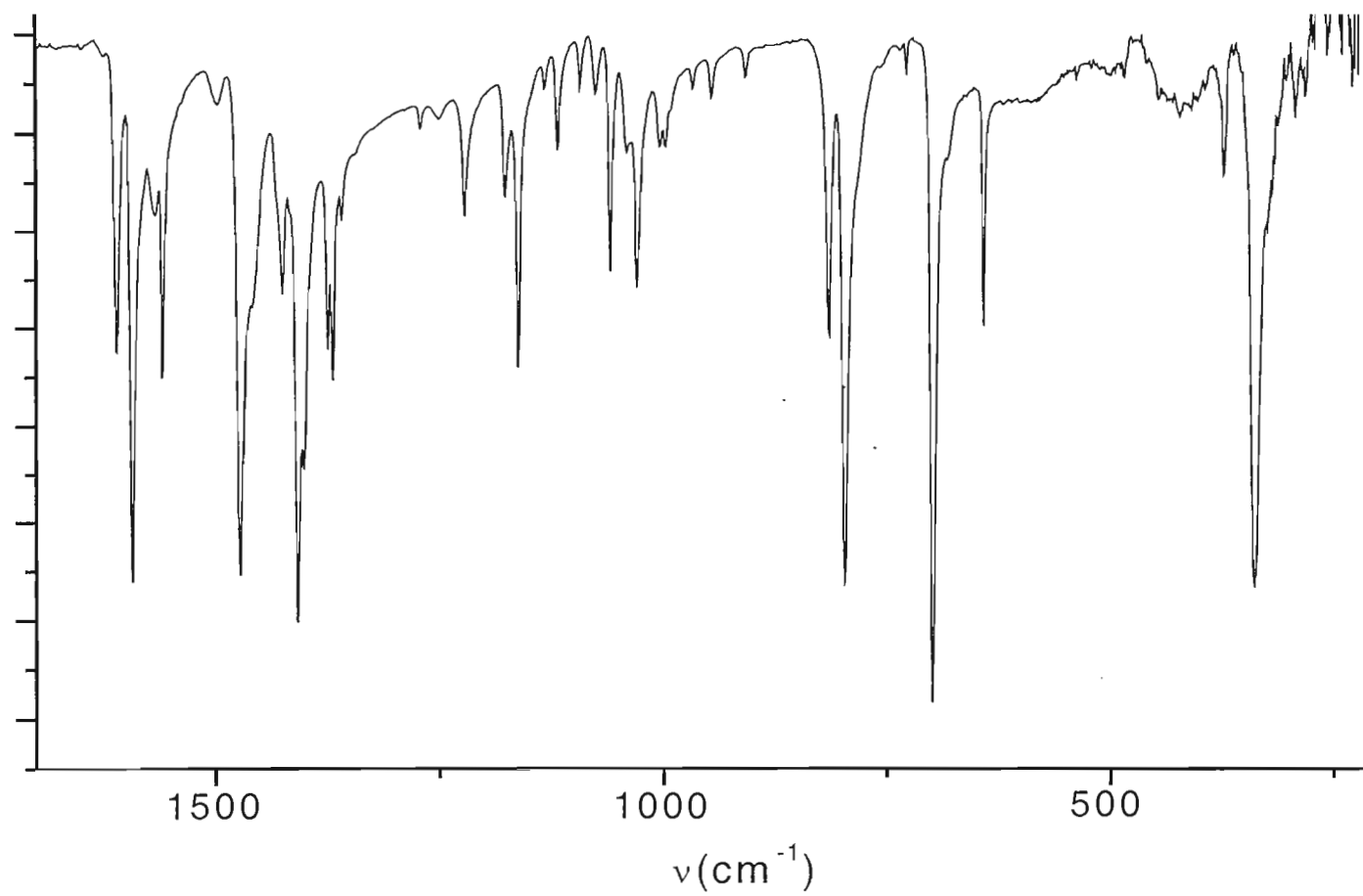


Figure A8. Spectre infrarouge de *trans,trans*-Cl₂(2,3,6-col)Pt(μ-pm)Pt(2,3,6-col)Cl₂.

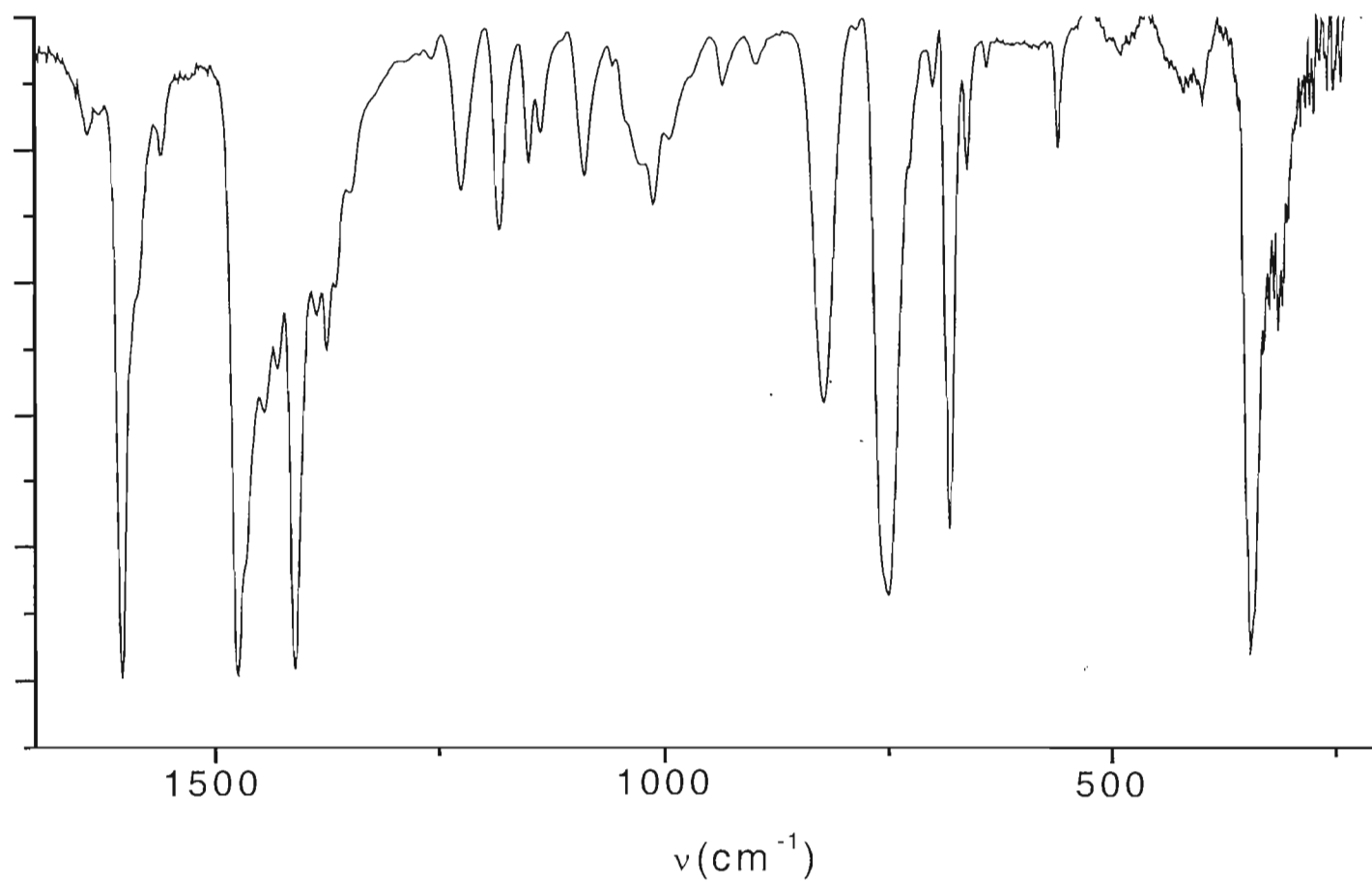


Figure A9 . Spectre de RMN ^1H de *cis*-Pt(2,5-lut)(pz)Cl₂.

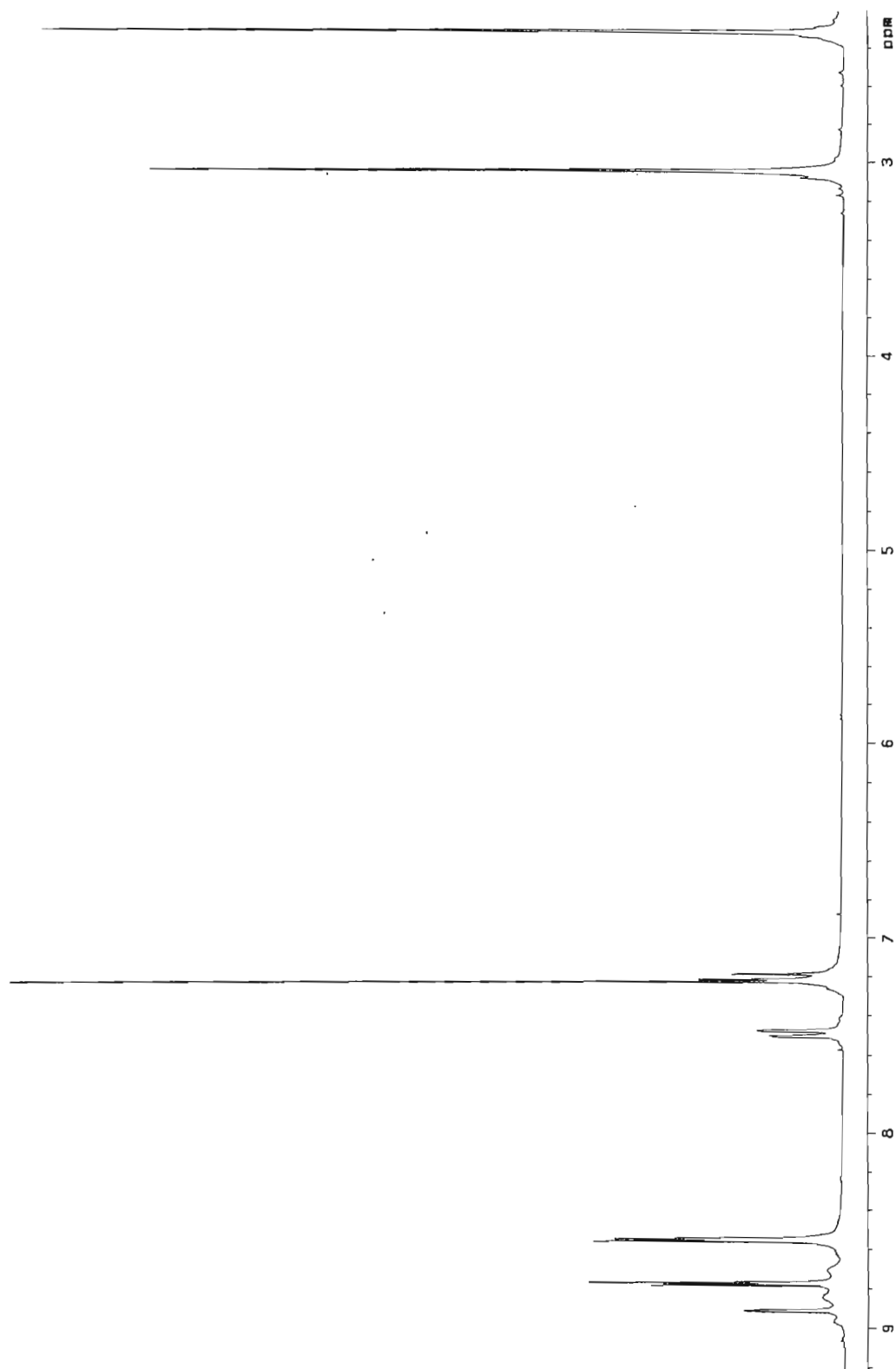


Figure A10. Spectre de RMN ^1H de *trans*-Pt(2,6-lut)(pz)Cl₂.

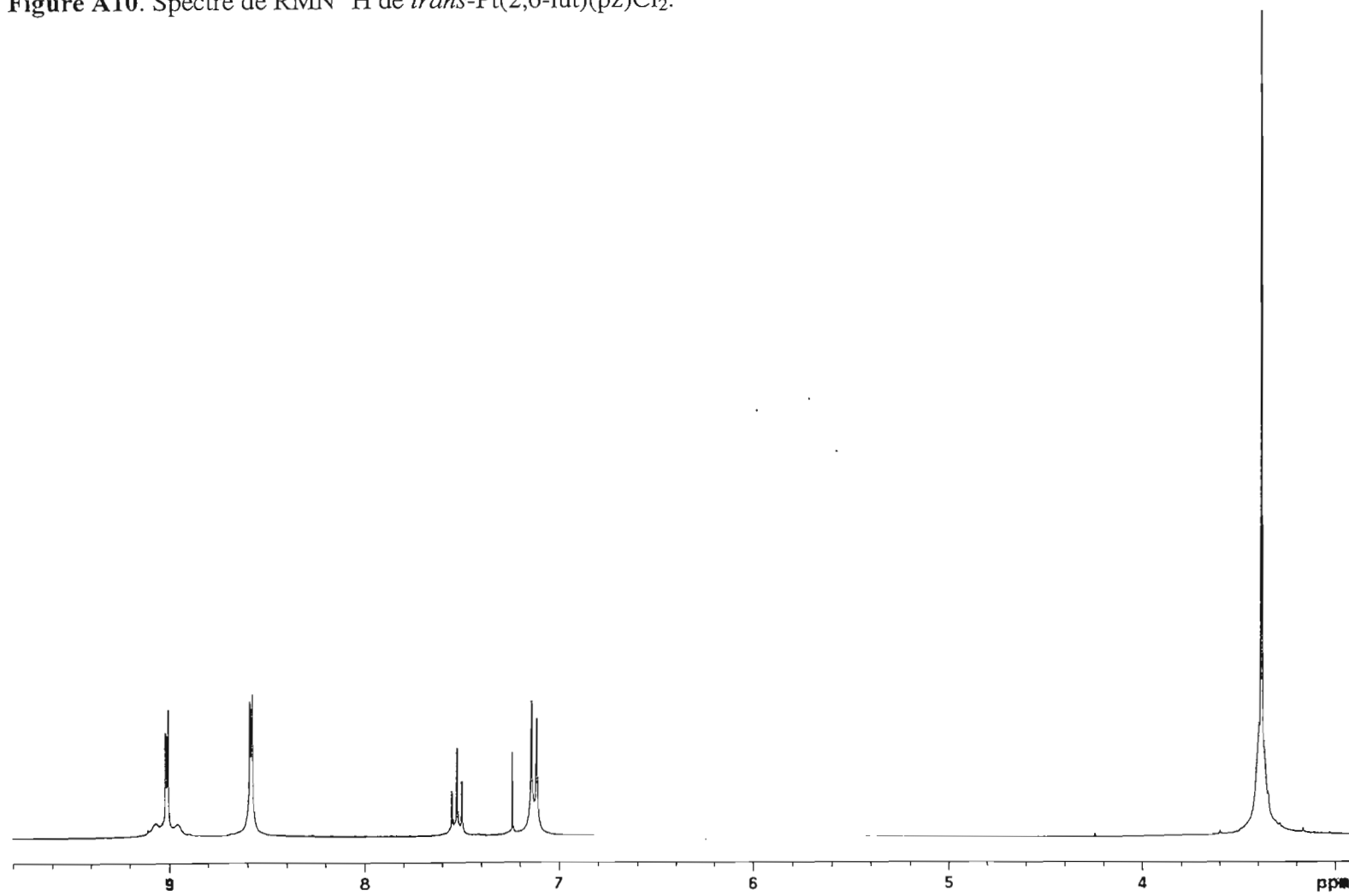


Figure A11. Spectre de RMN ^1H de *trans,trans*- $\text{Cl}_2(2,4,6\text{-col})\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{Pt}(2,4,6\text{-col})\text{Cl}_2$.

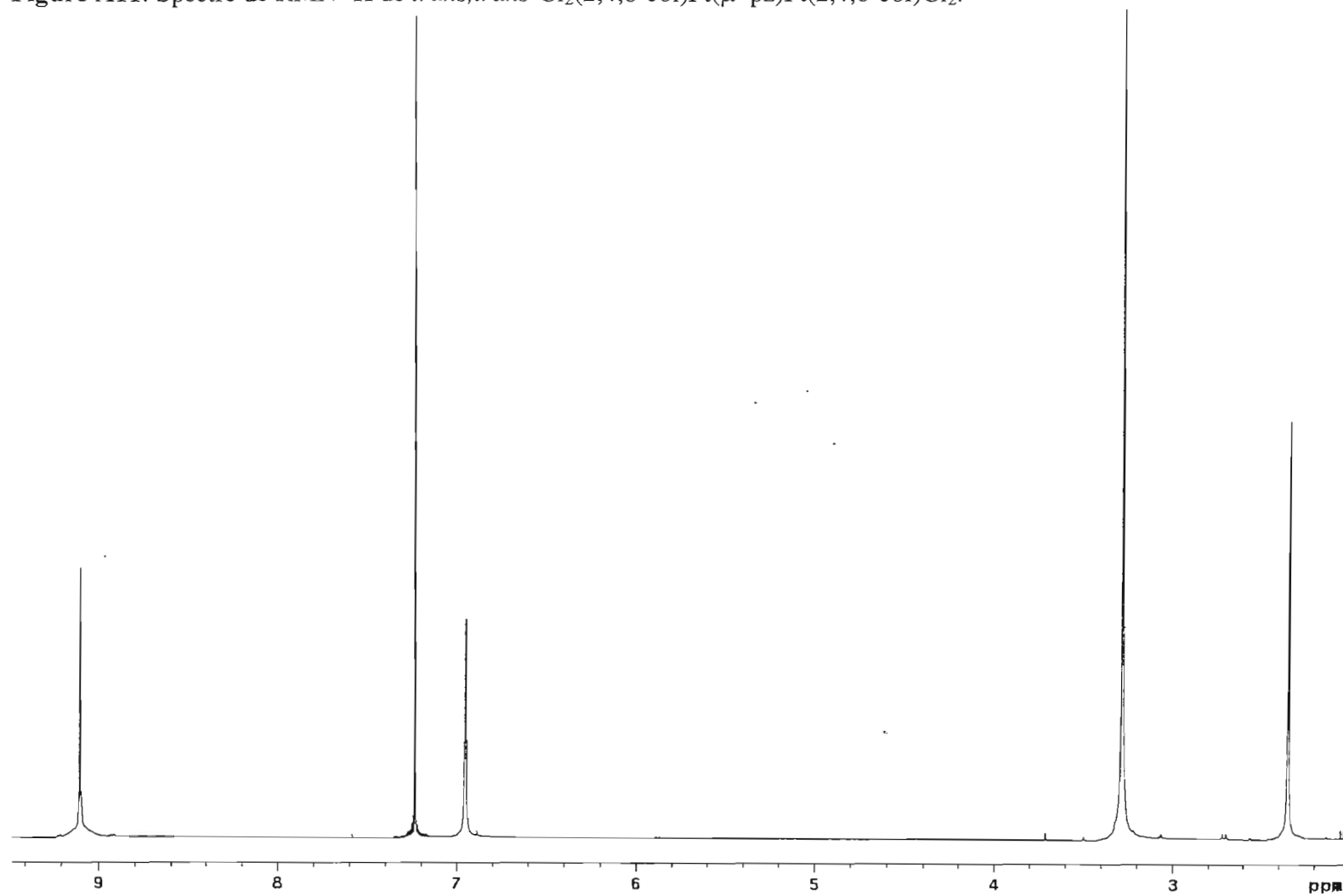


Figure A12. Spectre de RMN ^1H de *cis*-Pt(3,4-lut)(pm)Cl₂.

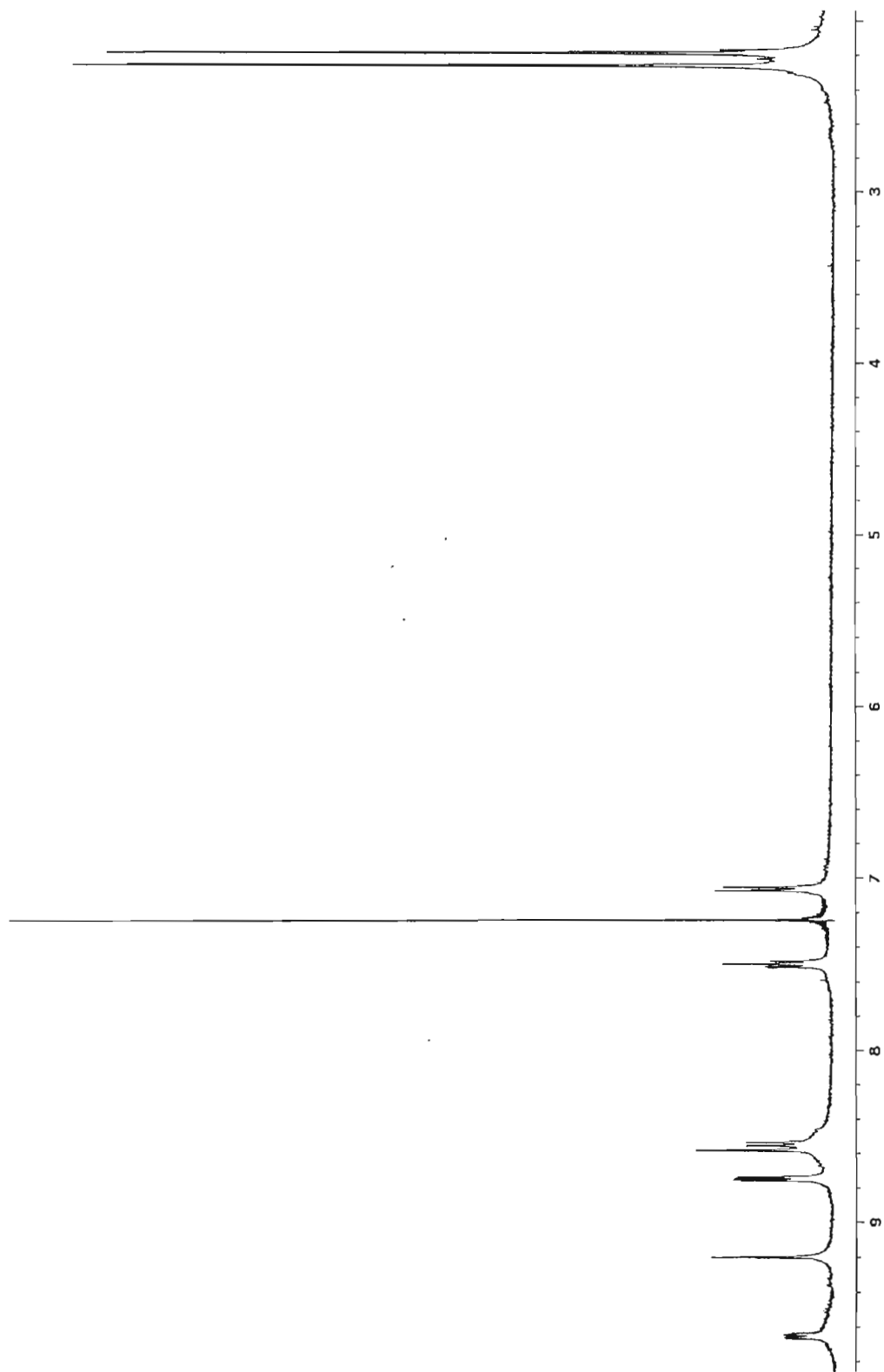


Figure A13. Spectre de RMN ^1H de *trans*-Pt(2,6-lut)(pm)Cl₂.

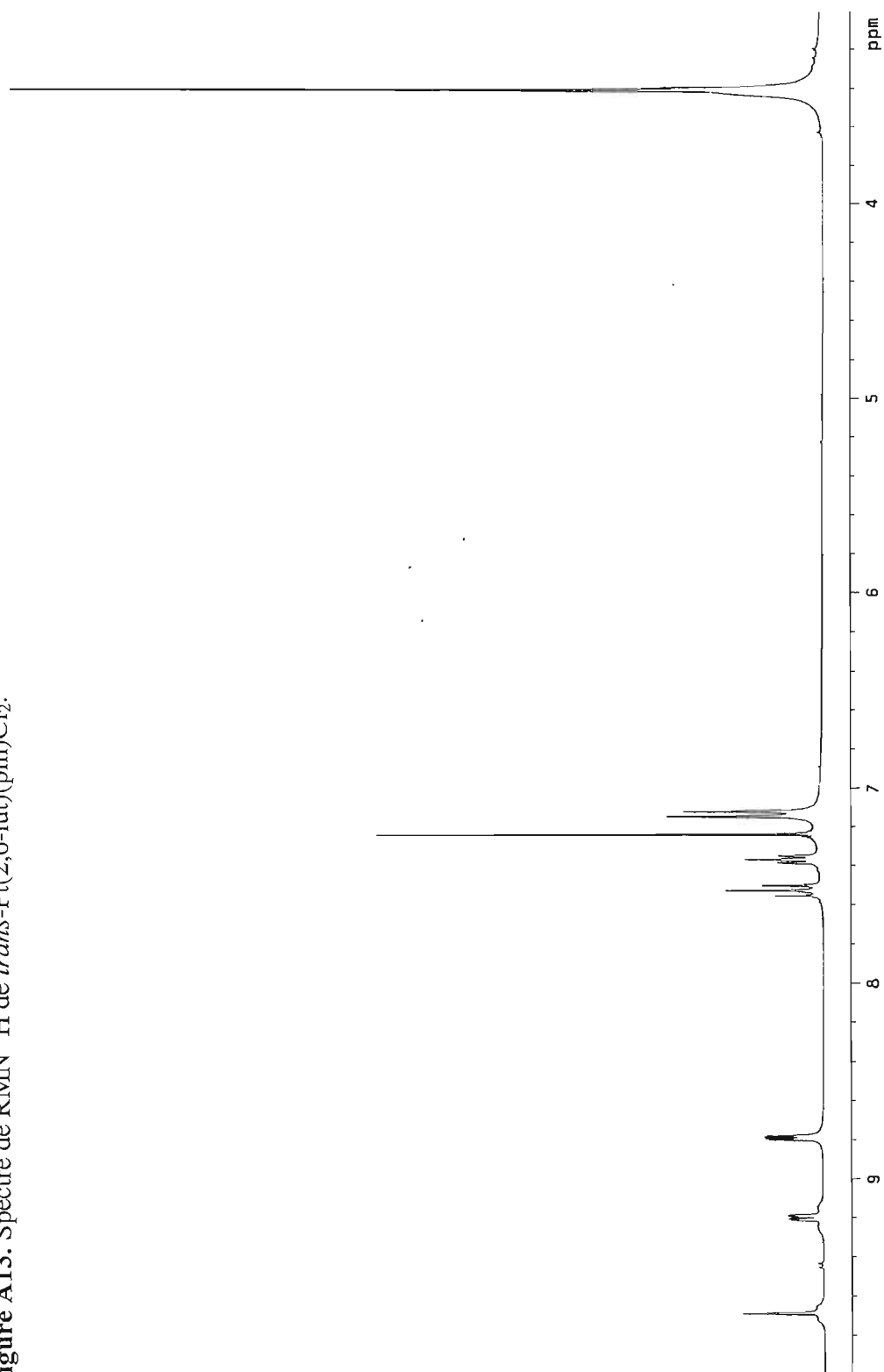


Figure A14. Spectre de RMN ^1H de *trans,trans*- $\text{Cl}_2(2,5\text{-lut})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(2,5\text{-lut})\text{Cl}_2$.

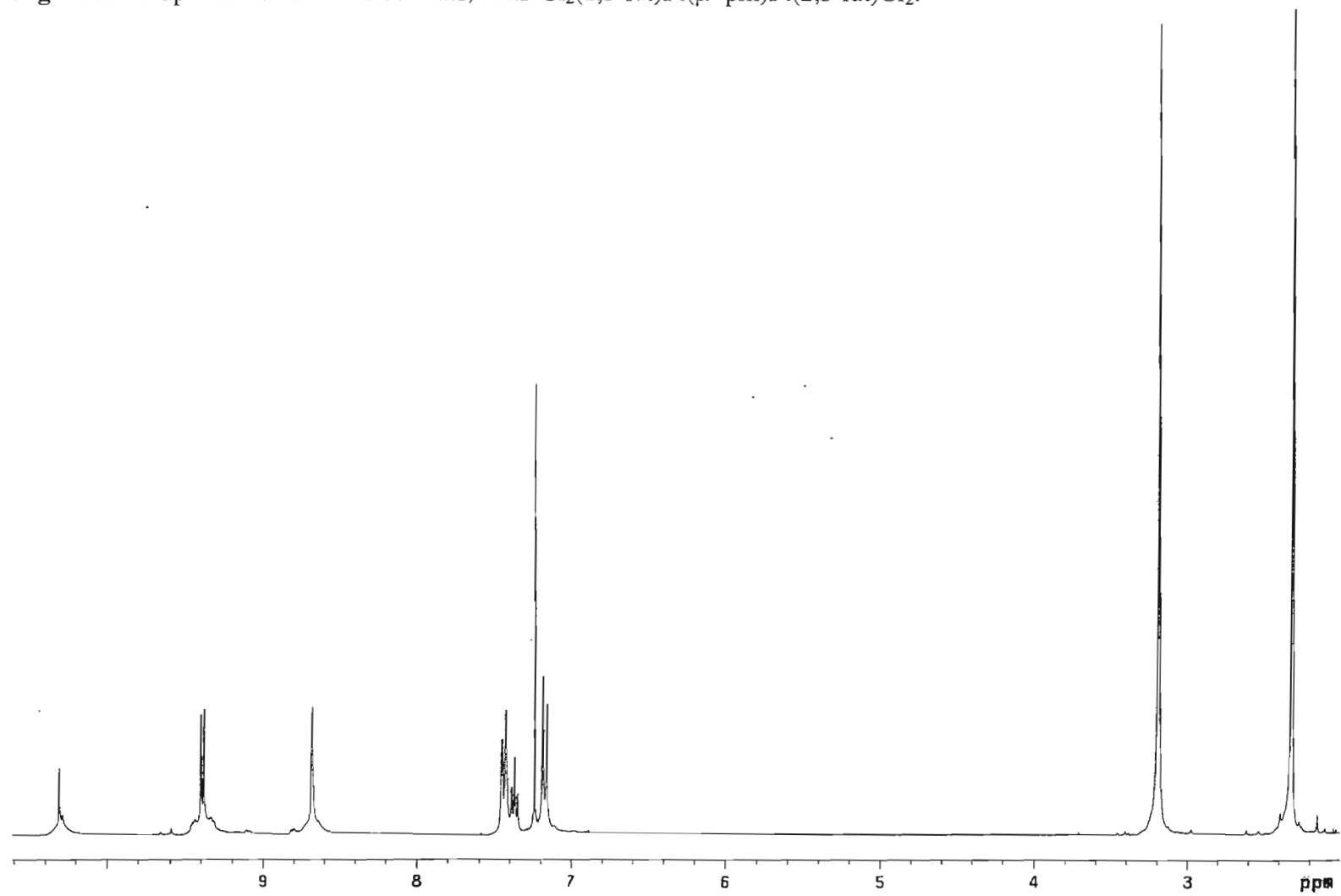


Figure A15. Spectre RMN ^{13}C de *cis*-Pt(2,5-lut)(pz)Cl₂.

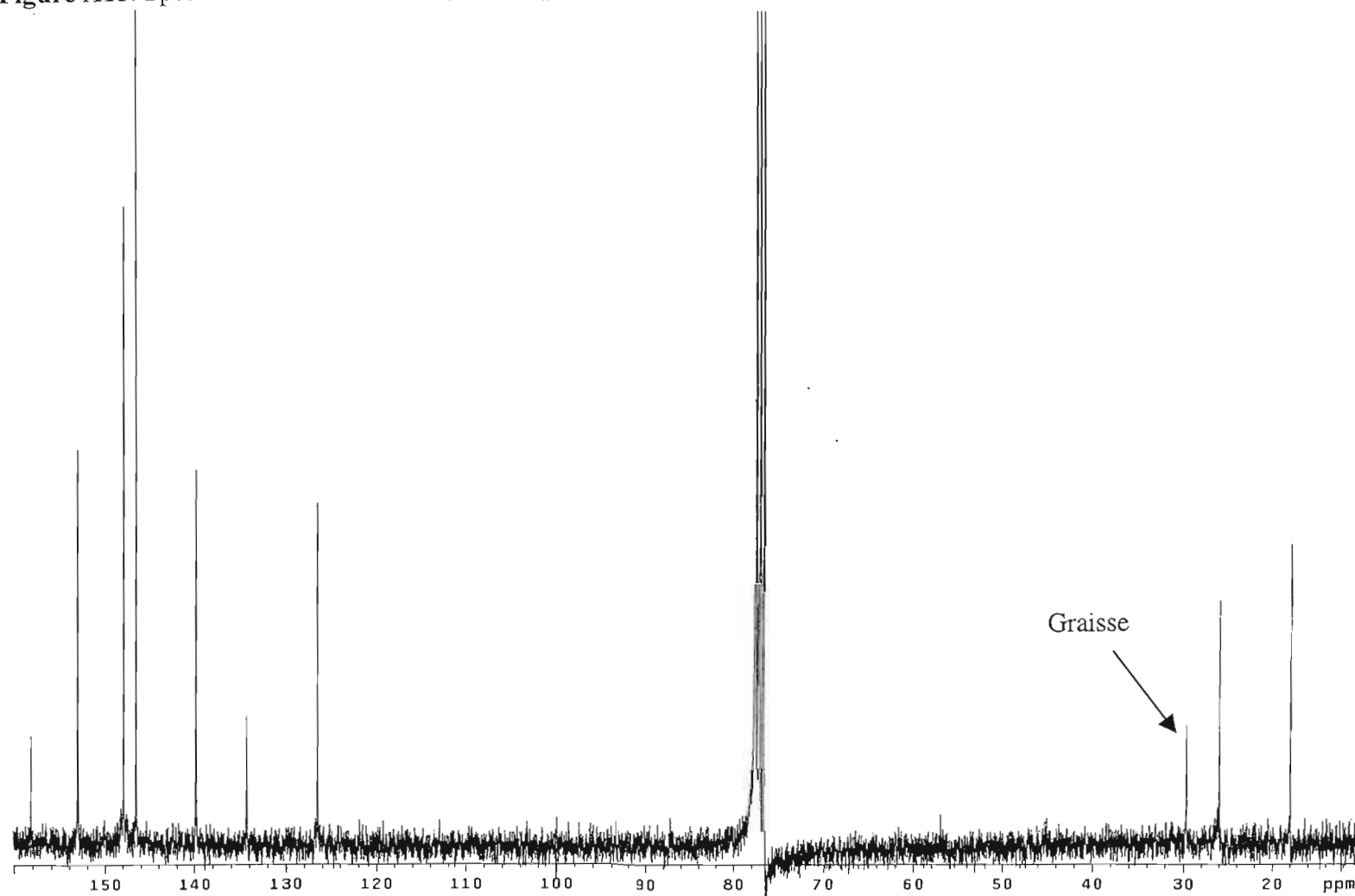


Figure A16. Spectre RMN ^{13}C de *trans*-Pt(2,6-lut)(pz)Cl₂.

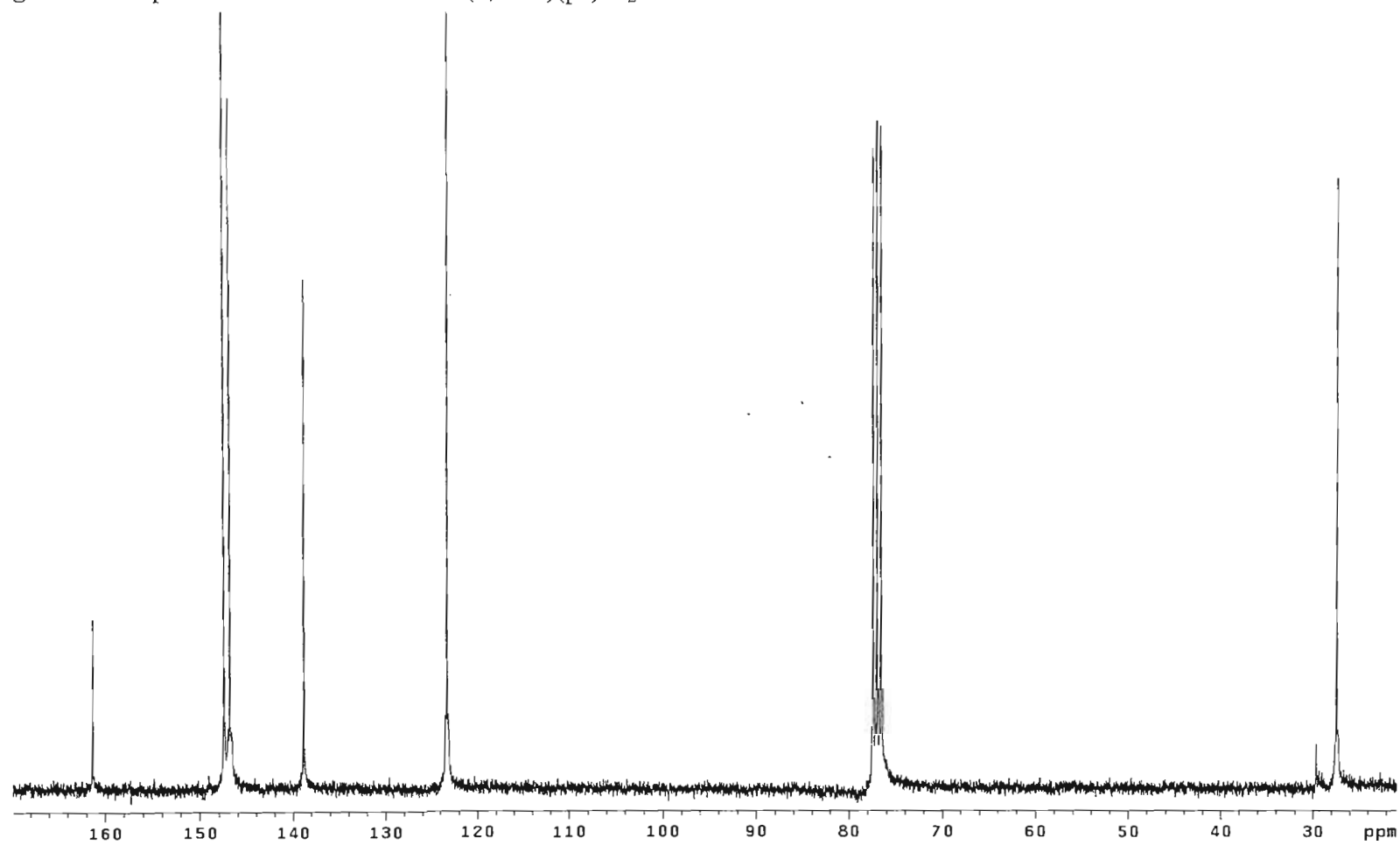


Figure A17. Spectre de RMN ^{13}C de *trans,trans*- $\text{Cl}_2(2,4,6\text{-col})\text{Pt}(\mu\text{-pz})\text{Pt}(2,4,6\text{-col})\text{Cl}_2$.

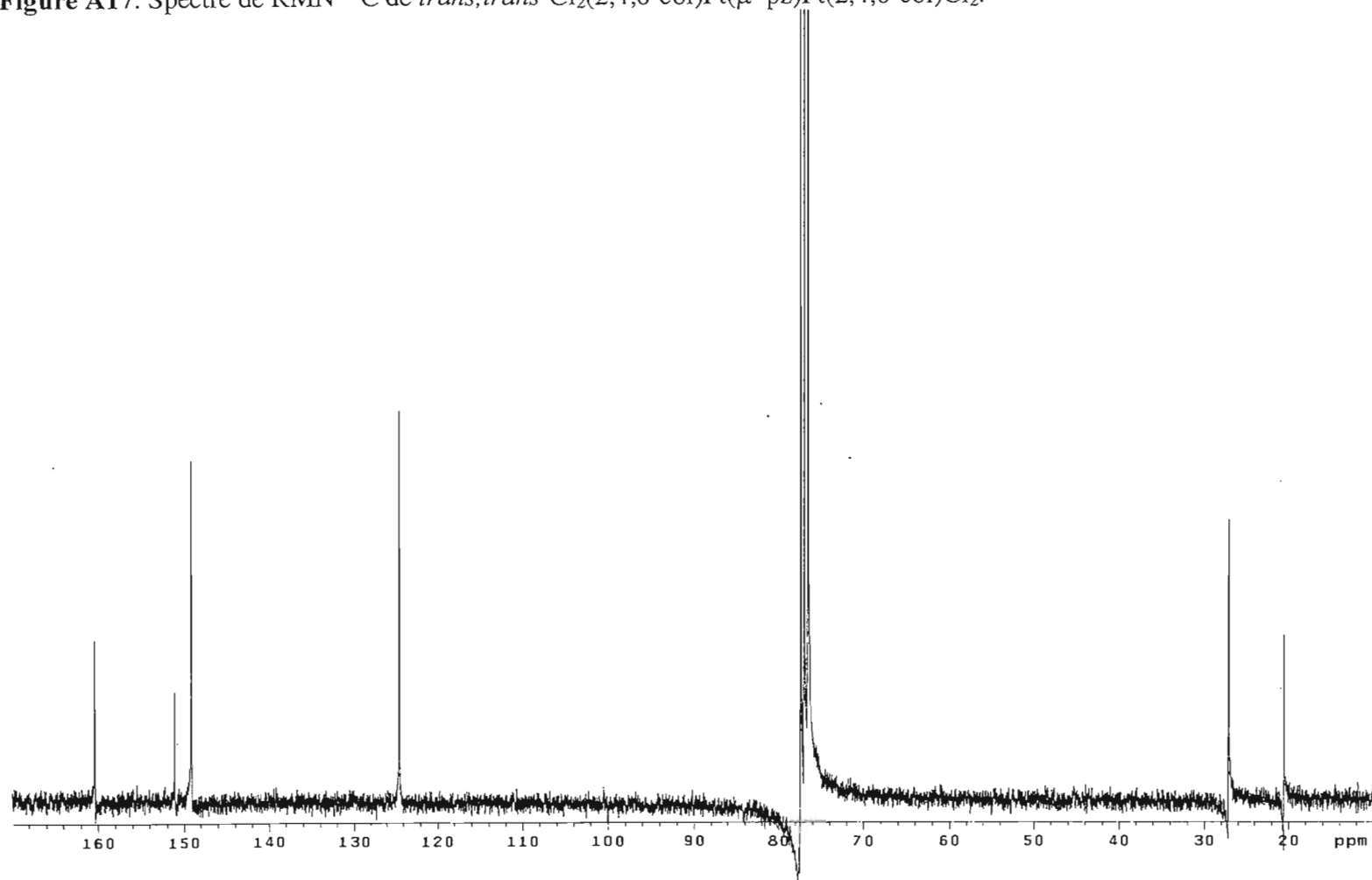


Figure A18. Spectre RMN ^{13}C de *cis*-Pt(3,4-lut)(pm)Cl₂.

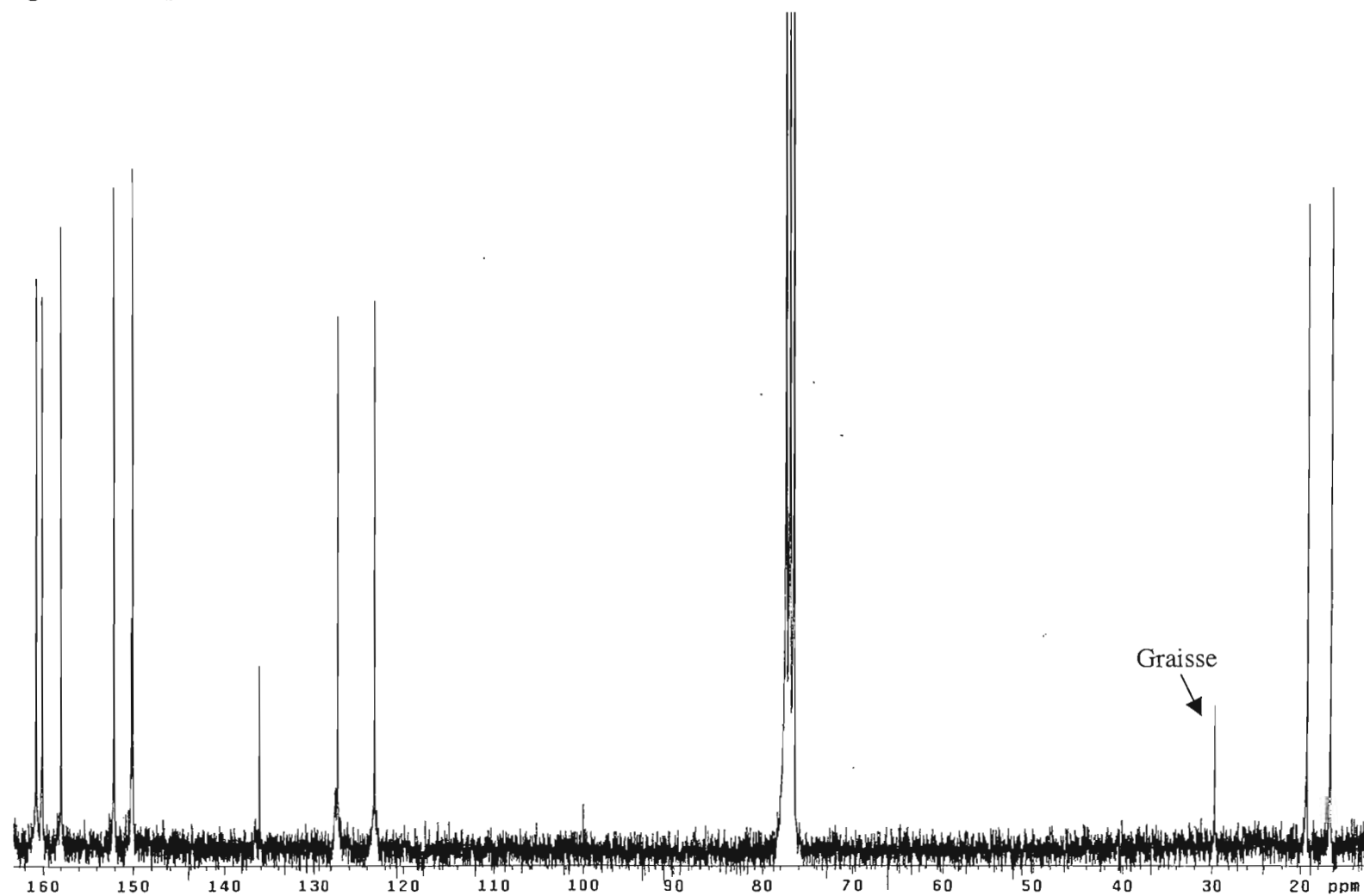


Figure A19 Spectre RMN ^{13}C de *trans*-Pt(2,6-lut)(pm)Cl₂.



Figure A20 Spectre de RMN ^{13}C de *trans,trans*- $\text{Cl}_2(2,5\text{-lut})\text{Pt}(\mu\text{-pm})\text{Pt}(2,5\text{-lutl})\text{Cl}_2$.

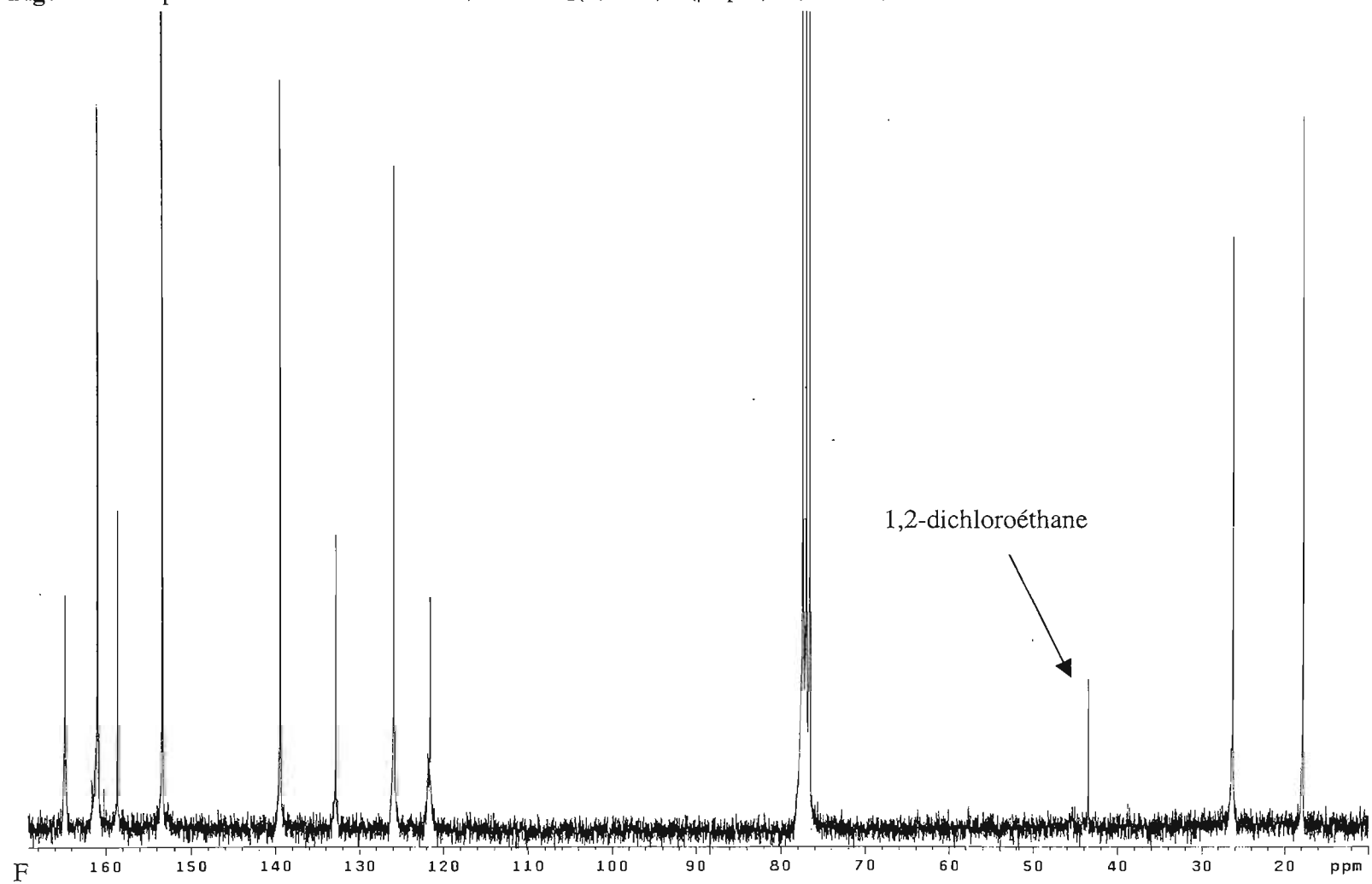


Figure A21. Spectre ^1H - ^{13}C de corrélation hétéronucléaire de *cis*-Pt(2,5-lut)(pz)Cl₂

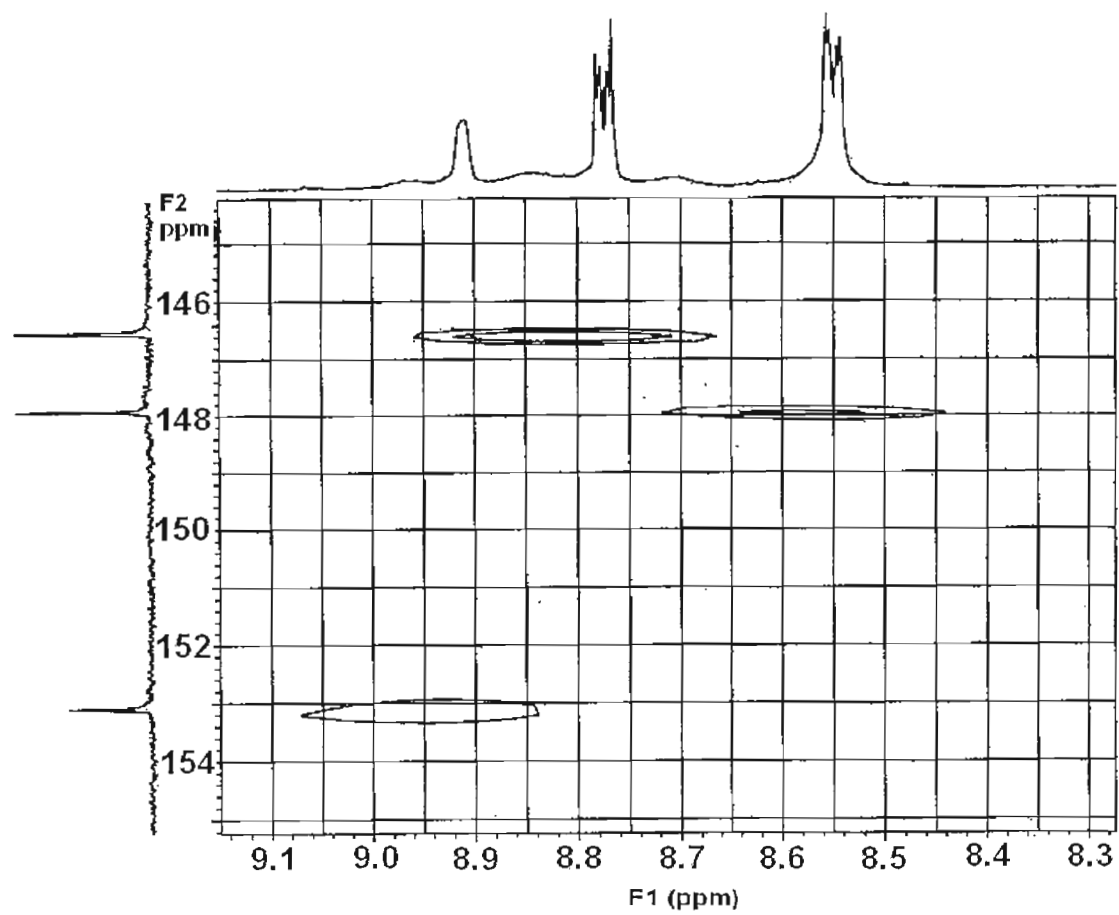


Figure A22. Spectre ^1H - ^{13}C de corrélation hétéronucléaire de *trans*-Pt(2,6-lut)(pz)Cl₂

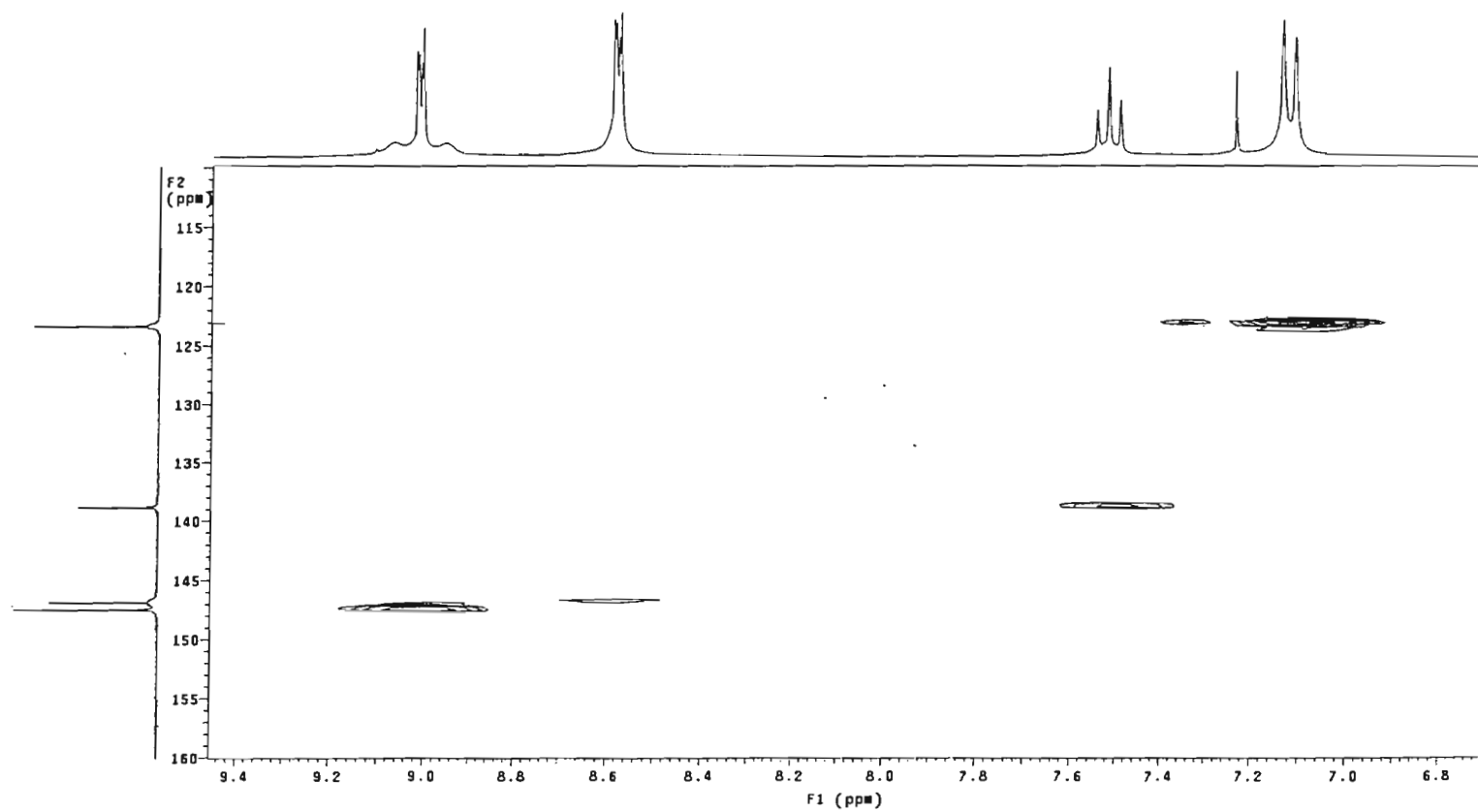


Figure A23. Spectre ^1H - ^1H de corrélation homonucléaire (COSY) de *trans*-Pt(2,4-lut)(pm)Cl₂

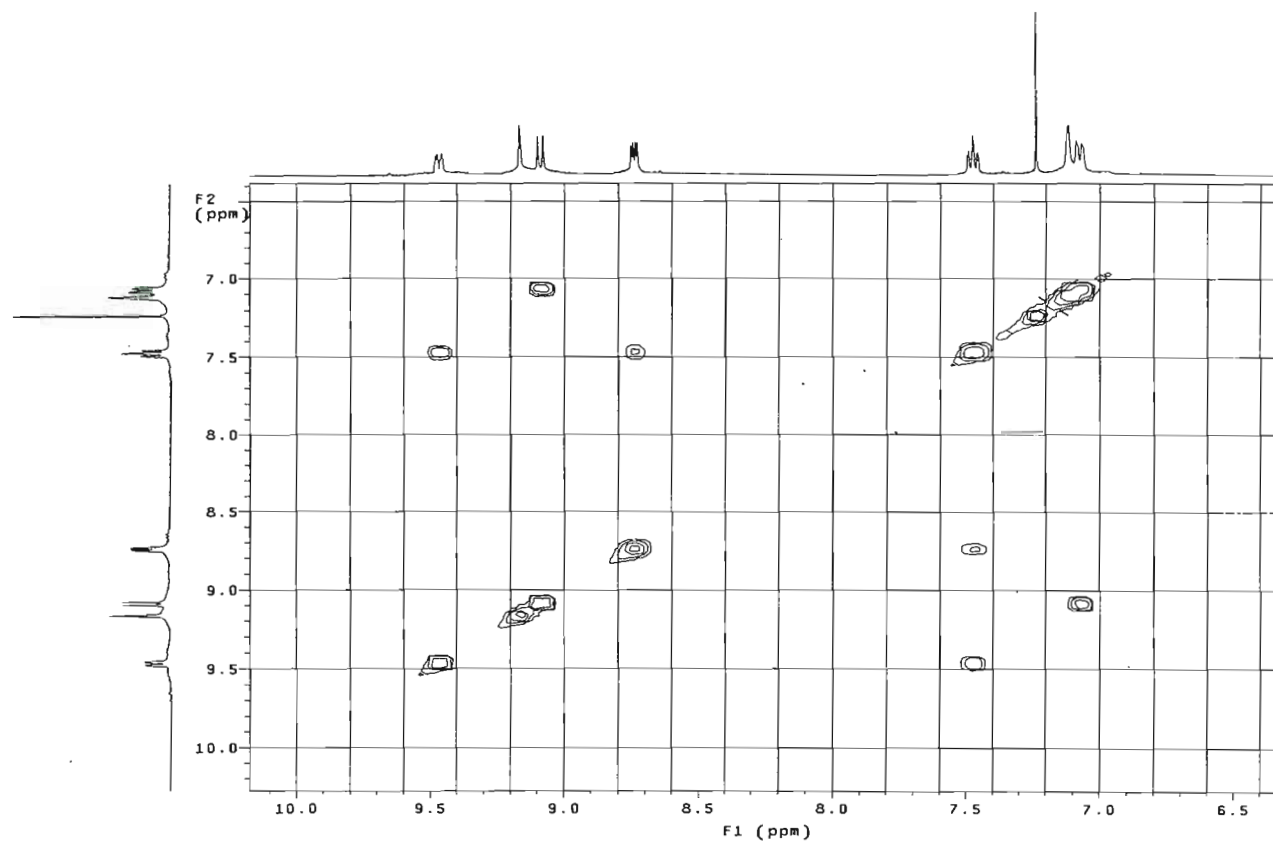
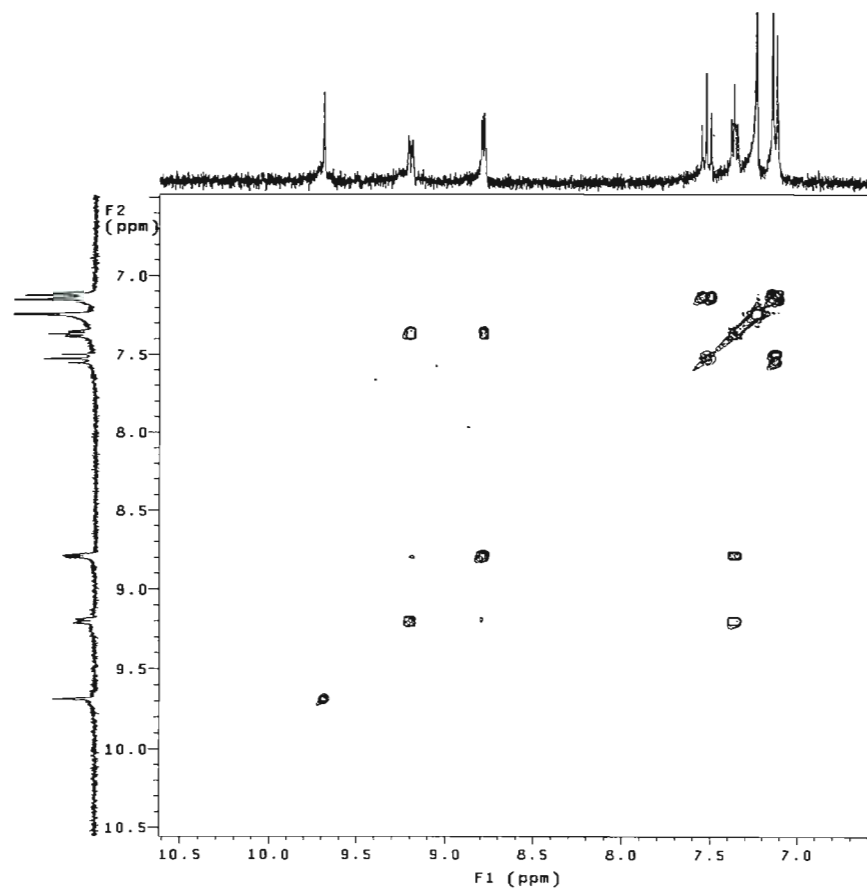


Figure A24. Spectre ^1H – ^1H de corrélation homonucléaire (COSY) de *trans*-Pt(2,6-lut)(pm)Cl₂



BIBLIOGRAPHIE

1. W. C. Zeise. Ann. Phys. (*Poggendorf*), **21**, 497 (1831).
2. W. C. Zeise. J. Physic und Chemie (*Schweigger*), **62**, 393; **63**, 121 (1831).
3. I. I. Chernayev. Ann. Inst. Platine, U.R.S.S. **4**, 261 (1926).
4. M. J. S. Dewar. Bull. Soc. Chim. Fr. **18**, C71 (1951).
5. A. A. Grinberg. Ann. Inst. Platine, SSSR. **5**, 109 (1927).
6. J. Chatt, L. A. Duncanson et L. M. Venanzi. J. Chem. Soc. 4456 (1955).
7. E. Cardwell. J. Chem. Soc. 1056 (1956).
8. L. Pauling. The Nature of the Chemical Bond (1940).
9. J. Chatt et L. A. Duncanson. J. Chem. Soc. 2930 (1953).
10. J. A. J. Jarvis, B. T. Kilbourn et P. G. Owston. Acta Crystallogr. Sect B. **27**, 366 (1971).
11. J. Chatt, L. A. Duncanson et L. M. Venanzi. Chem. Ind. (London) 749 (1955).
12. L. E. Orgel. J. Inorg. Nucl. Chem. **2**, 137 (1956).
13. F. Basolo. Mechanisms of Inorganic Reactions. 2nd edition. New York. John Wiley & Sons. Inc. London (1960).
14. B. Rosenberg, L. Van Camp et T. Krigas. Nature **205**, 698 (1965).
15. G. Giaccone. Drugs **59**, 9 (2000).
16. D. D. Von Hoff, R. Schilsky et C. M. Reichert. Cancer Treat. Rep. **63**, 1527 (1979).
17. R. S. Goldstein, B. Nordewier, J. T. Bond, J. B. Hook et G. H. Mayor. Toxicol. Appl. Pharmacol. **60**, 163 (1981).
18. T. J. McMillan, T. C. Stephens et G. G. Steel. Br. J. Cancer **52**, 823 (1985).
19. M. J. Cleare, P. C. Hydes, B. W. Malerbi et D. M. Watkins. Biochimie **60**, 835 (1978).

20. Y. Qu et N. Farrell. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 4851 (1991).
21. A. J. Kraker, J. D. Hoeschele, W. L. Elliott, H. D. Hollis, A. D. Sercel et N. P. Farrell. *J. Med. Chem.* **35**, 4526 (1992).
22. V. Brabec, J. Kasparkova, O. Vrana, O. Novakova, J. W. Cox, Y. Qu et N. Farrell. *Biochemistry* **38**, 6781 (1999).
23. S. Komeda, M. Lutz, A. L. Spek, M. Chikuma et J. Reedijk. *Inorg. Chem.* **39**, 4230 (2000).
24. A. L. Pinto et S. J. Lippard. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **82**, 4616 (1985).
25. G. Admiraal, J. L. Van der Veer, R. A. G. de Graaf, J. H. J. den Hartog et J. Reedijk. *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 592 (1987).
26. E. R. Jamieson et S. J. Lippard. *Chem. Rev.* **99**, 2467 (1999).
27. T. W. Hambley. *Coord. Chem. Rev.* **166**, 181 (1997).
28. P. A. Andrews, S. C. Mann, S. Velury, S. B. Howell. *Platinum and Other Metal Coordination Compounds in Cancer Chemotherapy*, M. Nicolini Ed. Marius Nijhoff Publishing, Boston, p. 248 (1988).
29. P. M. Takahara, A. C. Rosenzweig, C. A. Frederick et S. J. Lippard. *Nature* **377**, 649 (1995).
30. P. M. Takahara, C. A. Frederick et S. J. Lippard. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 12309 (1996).
31. C. J. Van Garderen et L. P. A. Van Houte. *Eur. J. Biochem.* **225**, 1169 (1994).
32. H. Huang, L. Zhu, B. R. Reid, G. P. Drobny et P. B. Hopkins. *Science* **270**, 1842 (1995).
33. C. A. Leprek, G. Strothkamp et S. J. Lippard. *Biochemistry* **26**, 5651 (1987).
34. (a) Y. Corda, C. Job, M.-F. Anin, M. Leng et D. Job. *Biochemistry*. **30**, 222 (1991). (b) Y. Corda, M.-F. Anin, M. Leng et D. Job. *Biochemistry*, **31**, 1904 (1992). (c) Y. Corda, C. Job, M.-F. Anin, M. Leng et D. Job. *Biochemistry*, **32**, 8582 (1993).
35. N. F. Ramsey. *Phys. Rev.* **78**, 699 (1950).
36. G. H. Fuller. Nuclear spins and moments. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **5**, 835 (1976).
37. R. R. Dean et J. C. Green. *J. Chem. Soc. (A)* 3047 (1968).
38. (a) S. Shaeublin, A. Höhener et R. R. Ernest. *J. Magnet. Reson.* **13**, 196 (1974). (b) P. Meaking et J. P. Jesson. *J. Magnet. Reson.* **13**, 354 (1974).

39. J. J. Pesek et W. R. Mason. *J. Magnet. Reson.* **25**, 519 (1977).
40. J. Y. Lallemant, J. Soulie et J. C. Chottard. *Chem. Commun.* 436 (1980).
41. M. Cohen et T. H. Brown. *J. Chem. Phys.* **61**, 2985 (1974).
42. B. F. Taylor. Ph.D. Thesis, University of Bristol, 1973.
43. W. McFerlane. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 324 (1974).
44. S. J. Kerrison et P. J. Sadler. *J. Magnet. Reson.* **31**, 321 (1978).
45. W. Freeman, P. S. Pregosin, S. N. Sze et L. M. Venanzi. *J. Magnet. Reson.* **22**, 473 (1976).
46. P. S. Pregosin. *Coord. Chem. Rev.* **44**, 247 (1982).
47. M. I. Ismail, S. J. S. Kerrison et P. J. Sadler. *Polyhedron* **1**, 57 (1982).
48. R.C. Elderfield. *Heterocycle Compounds*, John Wiley & Sons, vol 6, chapitre 7 (1957).
49. R. T. Morisson et R. N. Boyd. *Organic Chemistry*. Allyn and Bacon, Boston, Mass. (1979).
50. K. B. Wiberg. *Physical Organic Chemistry*. 1^{ère} éd. John Wiley & Sons, New York (1964).
51. C. Bensimon. *Mémoire de maîtrise*, Université du Québec à Montréal (1986).
52. A. Morita et S. Kato. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 4021 (1997).
53. D. T. Hurst. *Chemistry and Biochemistry of Pyrimidines, Purines and Pteridines*. John Wiley & Sons. 1980. Chapitre I.
54. A. Wemer et F. Fassebender. *Z. Anorg. Chem.* **15**, 123 (1897).
55. G. B. Kauffman. *Inorg. Synth.* **7**, 249 (1963).
56. F. D. Rochon, A. L. Beauchamp et C. Bensimon. *Can. J. Chem.* **74**, 2121 (1996).
57. L. G. Marzilli, Y. Hayden et M. D. Reily. *Inorg. Chem.* **25**, 974 (1986).
58. C. Tessier et F. D. Rochon. *Inorg. Chim. Acta* **295**, 25 (1999).
59. (a) C. Creutz. *Prog. Inorg. Chem.* **30**, 1 (1983). (b) H. Taube. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23**, 329 (1984).
60. F. A. Cotton, Y. Kim et T. Ren. *Inorg. Chem.* **31**, 2608 (1992).

61. L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio et A. Sironi. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 1895 (1995).
62. C. Näther, M. Wriedt et I. Jess. *Inorg. Chem.* **42**, 2391 (2003).
63. M. Schweiger, S. R. Seidel, A. M. Arif et P. J. Stang. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **40** (18), 3467 (2001).
64. M. Willermann, C. Mulcahy, R. K. O. Sigel, M. M. Cerdà, E. Freisinger, P. J. Sanz Miguel, M. Roitzsch et B. Lippert. *Inorg. Chem.* **45**, 2093 (2006).
65. G. A. Foulds et D. A. Thornton. *Spectrochim. Acta* **37A** (10), 917 (1981).
66. S. Komeda, G.V. Kalayada, M. Lutz, A. L. Spek, Y. Yamanaka, T. Sato, M. Chikuma et J. Reedijk. *J. Med. Chem.* **46**, 1210 (2003).
67. P. S. Hall, D. A. Thornton et G. A. Foulds. *Polyhedron* **6**, 85 (1987).
68. R. A. Newmark et A. R. Siedle. *Magnet. Reson. Chem.* **23**, 67 (1985).
69. A. Albinati, F. Isaia, W. Kaufmann, C. Sorato et L. M. Venanzi. *Inorg. Chem.* **28**, 1112 (1989).
70. F. D. Rochon et J. R. L. Priqueler. *Can. J. Chem.* **82**, 649 (2004).
71. J. R. L. Priqueler et F. D. Rochon. *Inorg. Chim. Acta* **357**, 2167 (2004).
72. J. H. Price, A. N. Williamson, R. F. Schramm et B. B. Wayland. *Inorg. Chem.* **11**, 1280 (1972).
73. G. V. Fazakerley et K. R. Koch, *Inorg. Chim. Acta* **36**, 13 (1979).
74. W. Kaufmann, L. M. Venanzi et A. Albinati. *Inorg. Chem.* **27**, 1178 (1988).
75. F. D. Rochon, P.-C. Kong et R. Melanson. *Can. J. Chem.* **59**, 195 (1981).
76. N. Nédélec et F. D. Rochon. *Inorg. Chem.* **40**, 5236 (2001).
77. N. Nédélec et F. D. Rochon. *Inorg. Chim. Acta* **319**, 95 (2001).
78. P. C. Kong et F. D. Rochon. *Can. J. Chem.* **56**, 441 (1978).
79. R. C. Lord, A. L. Marston et F. A. Miller. *Spectrochim. Acta* **9**, 113 (1957).
80. M. Pfeffer, P. Braunstein et J. Dehand. *Spectrochim. Acta* **30A**, 331 (1974).
81. J. H. S. Green, D. J. Harrison, W. Kynaston et H. M. Paisley. *Spectrochim. Acta* **26A**, 2139 (1970).

82. V. I. Berezin et M. D. Él'Kin. Russ. Phys. J. **15** (3), 462 (1972).
83. J. H. Green et D. J. Harrison. Spectrochim. Acta **29A**, 293 (1973).
84. A. Navarro, M. Fernandez-Gomez, J. J. López-González, M. P. Fernández-Liencres, E. Martinez-Torres, J. Tomkinson et G. J. Kearly. J. Phys. Chem. A. **103**, 5833 (1999).
85. A. D. Boese et J. M. L. Martin. J. Phys. Chem. A, **108**, 3085 (2004).
86. S. Breda, I. D. Reva, L. Lapinski, M. J. Nowak et R. Fausto. J. Mol. Struct. **786**, 193 (2006).
87. C. Tessier. Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Montréal (1998).
88. P. Ford, F. P. Rudd, R. Gaunder et H. Taube. J. Am. Chem. Soc. **90**, 1187 (1968).
89. J.D. Simmons et K. K. Innes. J. Mol. Spectroscopy **14**, 190 (1964).
90. W. G. Fatley, F. R. Dollish, N. T. McDevitt, F. F. Bentley, Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method, Wiley/Interscience, New York, 1972.
91. D. D. Derrin. Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution. Butterworths, London. 1965. pp. 140-183.
92. J. R. L. Priqueler. Mémoire de Maîtrise, Université du Québec à Montréal (2003).
93. F. D. Rochon, et V. Buculei. Inorg. Chim. Acta **358**, 3919 (2005).
94. F. D. Rochon et V. Buculei. Can. J. Chem. **82**, 1606 (2004).
95. F. D. Rochon, R. Melanson, E. Thouin, A. L. Beauchamp et C. Bensimon. Can. J. Chem. **74**, 144 (1996).
96. F. D. Rochon et V. Buculei. Can. J. Chem. **82**, 524 (2004).